

COMBUSTÃO DE COQUE EM LEITO FLUIDIZADO RECOLHA DE DADOS CINÉTICOS À ESCALA LABORATORIAL

CARLOS MANUEL COUTINHO TAVARES DE PINHO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

1 9 8 4

T/61-B

COMBUSTÃO DE COQUE EM LEITO FLUIDIZADO
RECOLHA DE DADOS CINÉTICOS À ESCALA LABORATORIAL

CARLOS MANUEL COUTINHO TAVARES DE PINHO

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

JULHO DE 1984

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELO INIC

661043) Pink/CD1

13693-08

2 3

89

T/61-B

0-93.D

P. 1032

ex. 1

Agradecimentos

O trabalho de investigação conducente à apresentação desta tese não teria sido possível sem a supervisão do Prof. J.R. Guedes de Carvalho do Departamento de Engenharia Química que aliou àquela função a de companheiro de trabalho nos momentos de maior aperto.

Agradeço ao Prof. Vasco Sá do Departamento de Engenharia Mecânica a facilidade de recorrer às Oficinas do DEMEC sempre que necessário. Este reconhecimento é extensivo aos funcionários das referidas Oficinas e do Laboratório de Máquinas pela colaboração prestada.

Quero também agradecer aos funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Centro de Engenharia Química que colaboraram neste trabalho.

A Fundação Calouste Gulbenkian e a J.N.I.C.T. participaram no financiamento do equipamento laboratorial.

Várias empresas do Norte do País também colaboraram na construção da instalação não se referindo nenhuma evitando-se eventuais omissões injustas.

Parte dos ensaios foram executados por alunos do 5º Ano do Curso de Engenharia Química no âmbito da cadeira de Projectos de Investigação Laboratorial.

Este trabalho de investigação foi realizado no âmbito da linha de acção "Combustão em Leito Fluidizado" do Centro de Engenharia Química do Porto, do INIC.

Índice

Sumário.	vii
Lista de Símbolos.	x
Capítulo Um.	
1 - Introdução.	1
1.1 - Considerações gerais.	1
1.2 - A queima de carvão em leito fluidizado.	3
1.3 - Propósito deste trabalho.	9
1.4 - Descrição da instalação.	10
1.4.1 - Queimador e distribuidor.	10
1.4.2 - Prê-aquecedores e aquecedor do leito.	10
1.4.3 - Medição do caudal de ar de fluidização.	11
1.4.4 - Caracterização do leito.	11
1.5 - Preparação do carvão empregue nos ensaios de queima de pequenas cargas.	12
1.6 - Técnicas de experimentação para ensaios de pequenas cargas.	14
Capítulo Dois.	
2 - Queima de partículas com redução de tamanho.	17
2.1 - Modelo de Avedesian modificado (Modelo I).	17
2.2 - Oxidação directa do carbono.	20
2.2.1 - Queima de CO junto à partícula (Modelo II).	21
2.2.2 - Queima de CO longe da partícula (Modelo III).	22

2.3 - Modelo de fluidização em duas fases aplicado à previsão dos tempos de queima.	23
2.3.1 - Determinação experimental da resis tência global da reacção.	23
2.3.2 - O tempo de queima.	26
2.4 - A constante superficial da reacção.	29
2.5 - Resultados e discussão.	30
2.5.1 - O tempo de queima em função da massa.	30
2.5.1.1 - Introdução.	30
2.5.1.2 - 1ª série de ensaios a 1173K para os coques A e B.	31
2.5.1.3 - 2ª série de ensaios a 1173K para o coque A.	33
2.5.1.4 - 2ª série de ensaios a 1173K para o coque B.	34
2.5.2 - Análise de valores instantâneos.	35
2.5.2.1 - Evolução de $1/K$ durante a queima de uma carga.	35
2.5.2.2 - Ensaios a 1173K	36
2.5.2.3 - Influência do controlo rigoroso de T_L sobre $1/K$.	41
2.5.2.4 - Ensaios a 1223K e 1273K.	41
2.5.3 - Análise integral.	42
2.6 - A temperatura das partículas.	43
2.7 - Conclusão.	45

Capítulo Três.

3 - Alguns aspectos da determinação de dados cinéticos e difusionais para a queima em leito fluidizado.	48
3.1 - Introdução	48
3.2 - O aumento da reactividade dos coques A e B.	49
3.2.1 - Oxidação lenta.	50
3.2.1.1 - Efeito sobre a reactividade do coque.	50
3.2.2 - Reactividade intrínseca.	51
3.2.3 - Resultados e discussão.	53
3.2.3.1 - Tempo de queima em função da massa da carga.	53
3.2.3.2 - Análise instantânea.	54
3.3 - Fragmentação de uma carga de partículas de carbono.	55
3.3.1 - Introdução	55
3.3.2 - Modelo de fragmentação	56
3.3.3 - Caso particular. Exemplo	61
3.3.4 - A fragmentação dos coques A e B.	62
3.3.5 - A resistência global no início da queima.	62
3.3.6 - Simulação numérica da queima de cargas de coque com vários graus de fraccionamento.	64
3.4 - Queima em misturas com baixos teores em O_2 .	65
3.4.1 - Resistência global inicial.	66
3.4.2 - Evolução da fragmentação do coque D.	67

3.4.3 - Algumas considerações aos resultados da Capítulo 2 face à fragmentação das partículas.	69
3.5 - Ordem global da reacção.	70
3.6 - Conclusão.	72
Capítulo Quatro.	
4 - Queima de partículas a tamanho constante.	73
4.1 - Introdução.	73
4.2 - Modelo de Avedesian modificado (Modelo I)	74
4.2.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa.	74
4.2.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza.	74
4.2.3 - Resistência devido à cinética.	75
4.3 - Oxidação directa e completa à superfície do núcleo (Modelo II).	76
4.3.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa.	76
4.3.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza.	76
4.3.3 - Resistência devido à cinética.	77
4.4 - Oxidação directa e incompleta à superfície do núcleo. Queima do CO no leito (Modelo III).	77
4.4.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa.	77
4.4.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza.	78
4.4.3 - Resistência devido à cinética	78

4.5 - Oxidação directa incompleta à superfície do núcleo. Queima do CO na superfície exterior das partículas (Modelo IV).	78
4.5.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa.	79
4.6 - Modelo de fluidização em duas fases aplicado à previsão dos tempos de queima.	80
4.6.1 - Determinação experimental da resistência global.	80
4.6.2 - Tempo de queima de uma carga.	81
4.7 - Difusão intra-poros do reagente gasoso.	82
4.8 - A resistência global da reacção na determinação do regime de combustão.	86
4.9 - Resultado e discussão.	87
4.9.1 - Tempos de queima em função da massa da carga.	87
4.9.2 - Valor inicial da resistência global da reacção.	89
4.9.3 - Valores médios instantâneos de $1/K$ a 50% de queima.	90
4.9.4 - Evolução de $1/K$ durante a queima.	91
4.10 - Localização da combustão do CO.	92
4.11 - Conclusão.	94
Capítulo Cinco.	
5 - Partículas elipsóides de revolução.	96
5.1 - Introdução.	96
5.2 - Controlo difusional puro.	96
5.2.1 - Perfil de concentrações,	97

5.2.2 - Evolução da forma da partícula.	100
5.2.3 - Comparação entre a esfera e o elipsóide em difusão pura.	106
5.3 - Controlo cinético puro.	107
5.3.1 - Partículas isotérmicas.	107
5.3.2 - Partículas não isotérmicas.	110
5.4 - Conclusão.	111
Capítulo Seis.	
6 - Conclusões.	113
Apêndice 1.1	116
Apêndice 3.1	118
Apêndice 3.2	120
Apêndice 4.1	122
Apêndice 4.2	123
Apêndice 5.1	125
Apêndice 5.2	128
Referências	131
Tabelas	136
Figuras	149

Sumário

Esta dissertação é resultado de um trabalho de investigação levado a cabo num período de três anos e meio sobre a combustão de coque em leito fluidizado atmosférico.

Procurou-se inicialmente seguir a abordagem clássica da queima em leito fluidizado repetindo-se o que já tinha sido executado por outras equipas de investigação mas com coques derivados dos carvões nacionais. Confirmaram-se as conclusões daquelas equipas mas também se detectaram "anomalias" nos dados experimentais e que nos conduziram à determinação dos factores responsáveis por tais anomalias.

Esses factores :

- i) Flutuações da temperatura do leito, T_L ;
- ii) Oxidação lenta dos coques em contacto com o ar;
- iii) Fractura das partículas de coque;
- iv) Forma não esférica das partículas de coque;

foram depois estudados para se conhecer a sua importância relativa.

Para contrariar as flutuações de T_L e seus efeitos, adicionou-se areia fria, idêntica à do leito, de modo a que T_L variasse dentro de limites apertados. Realizando-se os ensaios no menor intervalo de tempo possível reduziu-se a oxidação lenta das partículas.

A fractura das partículas constituintes da carga é o fenómeno que mais afecta os resultados experimentais. Consoante os coques empregues estes quebram segundo um dos seguintes padrões.

- i) Quebra instantânea das partículas ao entrarem no leito;
- ii) Quebra escalonada durante a queima.

Tirando-se os dados experimentais antes da quebra das partículas obtêm-se $Sh \approx 2\varepsilon$, sendo ε a porosidade da fase densa do leito.

Para analisar o efeito da forma não esférica das partículas sobre os resultados experimentais foi estudada teoricamente a queima de partículas elipsóides de revolução em controlo difusional e cinético puros. Esta forma geométrica permitiu um tratamento matemático relativamente simples e constatou-se que a importância

da forma é pequena quando comparada com a questão da fractura das partículas.

Estudou-se ainda a queima de partículas com tamanho constante, isto é, com núcleo não queimado envolvido por uma camada de cinza não desagregável. A camada de cinza tinha uma porosidade superior à da fase densa do leito existindo assim uma zona mais desafogada em volta do núcleo por queimar. Para estas partículas a reacção heterogénea $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ dá-se à superfície do núcleo tendo a oxidação do CO lugar à superfície exterior da partícula.

Lista de Símbolos

a, a_i	Semi-eixo maior do elipsóide de revolução. O índice i refere-se ao início da queima.	m
$\vec{a}_u$	Vector perpendicular à superfície de um elipsóide de revolução.	m
A	Área de uma superfície.	m ²
A_{eli}	Área da superfície do elipsóide de revolução.	m ²
A_{esf}	Área da superfície da esfera.	m ²
A_o	Área do distribuidor por furo.	m ²
A_t	Área da secção recta do queimador.	m ²
b, b_i	Semi-eixo menor do elipsóide de revolução. O índice i refere-se ao início da queima.	m
c, c_i	Distância focal do elipsóide de revolução. O índice i refere-se ao início da queima.	m
c_A	Concentração de uma espécie química qualquer.	kmol/m ³
c_{As}	Concentração de uma espécie química à superfície da partícula.	kmol/m ³
$c_{A\infty}$	Concentração de uma espécie química longe da partícula.	kmol/m ³
c_b	Concentração de O ₂ nas bolhas.	kmol/m ³
c_c	Concentração de O ₂ à superfície do núcleo de uma partícula com cinza não desagregável.	kmol/m ³
c_{cx}	Concentração de CO ₂ à superfície do núcleo de uma partícula com cinza não desagregável.	kmol/m ³

c_{cy}	Concentração de CO à superfície do núcleo de uma partícula com cinza não desagregável.	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 O_2 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
c_{sy}	Concentração de CO à superfície de uma partícula.	kmol/m^3
C	Concentração.	kmol/m^3
C_{CO}	Concentração de CO	kmol/m^3
C_{CO_2}	Concentração de CO_2	kmol/m^3
C_{O_2}	Concentração de O_2	kmol/m^3
d	Diâmetro de uma partícula num instante qualquer.	m
d_a	Diâmetro de uma partícula da areia constituinte do leito.	m
d_c	Diâmetro do núcleo não queimado de uma partícula com cinza não desagregável.	m
d_{eb}	Diâmetro equivalente das bolhas.	m
d_{eq}	Diâmetro equivalente da esfera com volume idêntico ao do elipsóide de revolução.	m
d_i	Diâmetro inicial de uma partícula.	m
d_j	Diâmetro das partículas da 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 externo de uma partícula com camada de cinza envolvente do núcleo.	m
D_c	Difusividade efectiva de um gás na camada de cinza envolvente do núcleo.	m^2/s
D_e	Difusividade efectiva de um gás na camada porosa de carbono adjacente à superfície da partícula.	m^2/s
D_G	Difusividade de um gás no ar.	m^2/s
$\hat{e}_u, \hat{e}_w, \hat{e}_\theta$	Versores segundo as coordenadas esferoidais oblongas.	—
E	Difusividade efectiva de um gás na fase densa do leito, $= \epsilon D_G$.	m^2/s
E_a	Energia de activação.	J/kmol
E_2	Energia de activação para a oxidação do CO.	J/kmol
f, f_j	Fracção queimada.	—
g	Aceleração da gravidade.	m/s^2
h	Altura no leito acima do distribuidor.	m
H	Altura do leito.	m
H_{mf}	Altura do leito na fluidização incipiente.	m
$\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$	Versores segundo os eixos cartesianos x, y e z .	—
k	Taxa de consumo de O_2 na fase densa	s^{-1}

k'	$k H_{mf}/U$	—
k_1	Constante superficial da reacção química de redução do CO_2 .	m/s
k_2	Constante superficial da reacção química $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$.	m/s
k_4	Constante superficial da reacção química $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$.	m/s
k_c, k'_c, k_{cs}	Constante superficial da reacção química heterogénea.	m/s
k_G, k_{Gesf}, k_{Geli}	Coeficiente de transferência de massa; esf-esfera; eli-elipsóide.	m/s
$(k_{Gesf})_s$	Coeficiente de transferência de massa para uma partícula elipsóide mas suposta esférica.	m/s
k_i, k_{if}, k_{is}	Constante intrínseca da reacção química heterogénea.	m/s
K	Taxa global de reacção.	m/s
L	Comprimento médio dos poros.	m
m	Massa de uma carga de coque.	kg
m_c	Massa de carbono numa carga de coque.	kg
m_{cf}	Massa de carbono referente à fracção consumida f.	kg
m_{ji}	Massa de carbono existente inicialmente na fracção de tamanhos j, numa carga de coque cujas partículas fragmentaram.	kg
m_p	Massa de carbono numa partícula de coque.	kg
M_c	Massa molecular do constituinte de uma partícula.	kg/kmol
M_C	Nº de kmol de carbono por partícula.	kmol

$\dot{M}_C$	Nº de kmol de C consumido por unidade de tempo.	kmol/s
$\dot{M}_{esf}, \dot{M}_{eli}$	Caudal molar de difusão de reagente gasoso para a (ou da) partícula esférica e para a (ou da) partícula elipsoidal.	kmol/s
M_{CO_2}	Nº de kmol de CO_2 .	kmol
$\dot{M}_{CO_2}$	Caudal molar de CO_2 .	kmol/s
M_{O_2}	Nº de kmol de O_2 .	kmol
$\dot{M}_{O_2}$	Caudal molar de O_2 .	kmol/s
$\dot{M}_u$	Caudal molar segundo a coordenada esferoidal oblonga u.	kmol/s
n	Nº de fracções de tamanhos de partículas que constituem uma carga	—
$\vec{N}_A$	Vector fluxo molar.	kmol/m ² s
N_C	Nº de partículas de carbono constituintes de uma carga	—
N'	Nº de partículas constituintes de uma carga. Obtido por contagem das partículas.	—
N^*	Nº de partículas constituintes de uma carga se forem esferas de diâmetro d_{ni} .	—
N_{ji}, N_j	Nº de partículas de carbono da fracção j. O índice i refere-se ao início da queima.	—
N_u, N_w, N_θ	Componentes segundo as três coordenadas esferoidais oblongas u, w e θ do fluxo molar.	kmol/m ² s

Q	Coeficiente de proporcionalidade definidor da taxa de transferência de massa bolha - fase densa.	—
r	Raio.	m
$\vec{r}$	Vector posição.	m
R	Raio da zona de reacção em fase gasosa.	m
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos, 8314.	J/kmol K
R_A	Taxa de consumo ou produção duma espécie química A. Eq. 5.1.	kmol/s
R_{ep}	Número de Reynolds para uma partícula de carbono no leito fluidizado, $= U \rho_g d / \mu$.	—
$R_o, R_{oesf}, R_{œli}$	Taxa instantânea de reacção de uma partícula. Taxa de consumo de carbono.	kmol/s
s_u	Comprimento de arco segundo a coordenada esferoidal oblonga u.	m
S_c	Área da superfície do núcleo de uma partícula com cinza não desagregável.	m ²
Sh, Sh_s	Número de Sherwood de uma partícula, $k_G d / D_G$.	—
$Sh_{esf}, Sh_{œli}$	Número de Sherwood para uma partícula esférica e para uma partícula elipsóide.	—
S_s	Área da superfície exterior de uma partícula.	m ²
S_v	Área intrínseca de uma partícula porosa.	m ² /m ³
S_x	Área superficial de uma partícula porosa	m ²

t	Tempo.	s
t_f	Tempo de queima de uma fracção f da carga total.	s
$t_{f(o)}$	Tempo de queima da fracção f de uma partícula isolada.	s
t_{fj}	Tempo de queima da fracção f para a gama das partículas de tamanho j .	s
t_q	Tempo de queima completa para uma carga de partículas.	s
T	Temperatura.	K, °C
T_g	Temperatura da zona de reacção em fase gasosa. Temperatura do gás.	K, °C
T_L	Temperatura do leito.	K, °C
T_P	Temperatura da partícula de carbono.	K, °C
u, u_s	Coordenada esferoidal oblonga. O índice s refere-se à superfície do elipsóide.	—
U	Velocidade superficial do gás	m/s
U_A	Velocidade absoluta de ascensão da bolha no leito fluidizado.	m/s
U_{mf}	Velocidade superficial do gás na fluidização incipiente.	m/s
V	Volume de uma bolha.	m ³
V_a	Volume ocupado pelas cinzas numa partícula de coque.	m ³
V_c	Volume ocupado pelo carbono numa partícula de coque.	m ³
V_{esf}, V_{eli}	Volume de uma partícula esférica ou elipsoidal.	m ³
V_g	Volume específico dos poros numa partícula porosa.	m ³ /m ³

V_p	Volume total de uma partícula.	m^3
x, y, z	Coordenadas cartesianas.	m
x', y', z'	Coordenadas cartesianas de um ponto da superfície de um elipsoide ao qual foi retirado, por difusão pura, uma "casca".	m
X	Número de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a ascensão no leito. Factor de varrimento, $= QH/U_A V$.	—
Z	Razão entre o volume de cinza formada e o volume de carbono consumido. Ver Apêndice 4.2.	—

Símbolos gregos

α	Razão entre a concentração de CO_2 na fase densa e a concentração de O_2 à entrada do leito.	—
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).	—
β	$1 - U_{mf}/U$.	—
ϵ	Porosidade da fase densa.	—
ϵ_c, ϵ_p	Porosidade de uma partícula. O índice c refere-se por vezes à camada de cinza envolvente do núcleo.	—

ϵ_F	Porosidade de uma partícula no final da queima.	—
ϵ_I	Porosidade de uma partícula no início da queima.	—
ϵ_{mf}	Porosidade da fase densa nas condições de fluidização incipiente.	—
η_p	Eficiência de uma partícula porosa.	—
μ	Viscosidade dinâmica d_s ar à temperatura do leito.	$N\ s/m^2$
γ_{ji}	Repartição da massa de carbono de uma carga de partículas pelas frações resultantes da quebra.	—
ρ_c	Massa de carbono por unidade de volume de uma partícula.	kg/m^3
ρ_g	Massa específica do gás à temperatura do leito.	kg/m^3
ρ_p	Massa específica de uma partícula de coque.	kg/m^3
σ	Razão entre o número total de partículas constituintes da carga após a fragmentação e o número de partículas antes da fragmentação.	—
τ	Tortuosidade dos poros.	—
ω, θ	Coordenadas esferoidais oblongas.	—
θ	Parâmetro definido no Apêndice 4.2. Ver eqs. A 4.2.2 e A 4.2.3 .	m^3/s
ϕ, ψ, ξ	Parâmetros das equações definidoras da resistência global da reacção. Ver págs. 8 a 80.	—
ϕ_v	Factor volumétrico	—
ϕ_s	Módulo de Thiele	—

Φ	Parâmetro definido pela equação 5.25.	—
Ω	d_c/c .	—

Abreviatura

P.T.N.	Pressão e temperatura normais, 1,013 bar e 15°C.
--------	---

Capítulo Um

1 - Introdução

1.1 - Considerações gerais

Durante milhares de anos o interesse da humanidade sobre a combustão resumia-se à suposição de que as reservas de combustíveis (energia) eram ilimitadas e que este planeta era um reservatório infundo para os produtos de combustão, Weinberg (1979).

Só quando a noção de que estávamos a destruir o meio ambiente e a esgotar as "ilimitadas" reservas de energia se alastrou de uns quantos visionários para o domínio público começaram os governos a impor restrições aos níveis de poluição. Os mecanismos económicos encarregaram-se do resto, incrementando assustadoramente o custo de petróleo até então panaceia para todos os projectos de desenvolvimento.

O renovar do interesse sobre o uso de combustíveis fósseis sólidos e de combustíveis sólidos residuais impulsionou o desenvolvimento de modificações radicais em alguns sistemas de queima.

A combustão em leito fluidizado é a resposta a algumas questões, desde o controle dos óxidos de azoto e de enxofre até à queima de carvões com teores elevados em cinza, Anson (1976) e Waters (1975).

Skinner (1970) apresenta uma descrição bastante completa dos trabalhos de investigação realizados em vários países com ênfase para o Reino Unido.

Os trabalhos de investigação sobre aplicações do leito fluidizado ao domínio da combustão concentram-se essencialmente nos seguintes pontos:

— Leitos fluidizados atmosféricos para a produção de vapor ou de calor. As vantagens destes queimadores residem na possibilidade de emprego de combustíveis com elevados teores em cinza e impurezas passíveis de criar problemas de corrosão noutros tipos de queimador. A combustão realiza-se num "banho" de inertes

(p. exemplo areia) entre 973 e 1273K. As relativamente baixas temperaturas de queima impedem por um lado a fusão das cinzas e por outro lado inibem a formação de NO_x atmosférico, Anson (1976), dependendo a produção de NO_x unicamente do azoto contido no combustível.

A adição de CaO , CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ao leito para que reaja com SO_2 de modo a passar CaSO_4 permite o controle da formação de SO_3 e consequentemente de H_2SO_4 , Anson (1976).

As elevadas áreas de contacto existentes entre as partículas constituintes do leito e o renovado contacto destas com as paredes ou tubos imersos no leito permitem a obtenção de elevados coeficientes de transferência de calor entre o leito e as superfícies de transferência, Botteril (1975).

— Produção de combustíveis líquidos e gasosos, Gasier et al. (1975), Yasinsky (1979) e Kossakowsky (1931) e carbonização de carvão, Jones et al. (1969), em leito fluidizado.

— Leitos fluidizados pressurizados em que a queima se processa a pressões absolutas da ordem dos 6-10 bar e que além das vantagens enunciadas para os atmosféricos têm ainda maiores taxas de transferência de calor, de onde maior compacidade.

A elevação da pressão acelera a oxidação do CO, Howard et al. (1973) e Field et al. (1963) possibilitando a queima a temperaturas mais baixas. Segundo Ceely et al. (1981) as emissões de NO_x são ainda mais baixas nos leitos pressurizados.

Têm a possibilidade de para pressões acima dos 4-6 bar trabalharem acopladas a turbinas de gás, Skinner (1970), Hoy et al. (1979) e Vogel et al. (1975).

— Leitos fluidizados rotativos. Segundo trabalhos desenvolvidos por Dermicam et al. (1978) permitem maiores intensidades de queima, maior gama de funcionamento e arranque mais fácil. No entanto parece discutível a sua utilidade industrial.

Em Portugal dada a existência de carvões com teores elevados em cinza que precisam de ser aproveitados o leito fluidizado parece ser o queimador ideal. Por tal motivo em grande parte deste trabalho é estudada a queima de carvão do Pejão.

Até ao presente praticamente todos os trabalhos publicados sobre combustão de carvão referem a importância do controlo difusional para partículas acima dos 100 μm enquanto que não existem dúvidas do que para partículas abaixo de 100 μm a queima é controlada cineticamente, Field et al. (1967)

Na gama de tamanhos normalmente empregues em leito fluidizado, 1 a 10 mm, existe alguma discussão quanto ao mecanismo controlador da combustão. Os trabalhos mais recentes, Ross (1979), confirmam uma competição entre a difusão e a cinética para o controlo da reacção mas tais trabalhos foram levados a cabo com combustíveis de elevada reactividade o que, em nossa opinião, vem realçar a influência da difusão.

Os carvões portugueses empregues neste trabalho sendo menos reactivos levam a conclusões diferentes quanto ao factor dominante na queima, assim como quanto à influência das flutuações da temperatura do leito, a que são mais sensíveis.

1.2 - A queima de carvão em leito fluidizado

Há dois modos de proceder habituais nos ensaios laboratoriais de queima em leito fluidizado; a queima de cargas individuais e a queima em contínuo.

Nas instalações industriais trabalha-se normalmente em contínuo. Areia ou outro inerte é fluidizado por ar que é elevado à temperatura da operação através de aquecimento auxiliar. Quando o leito atingir uma certa temperatura (973K) inicia-se o fornecimento do combustível que se pretende queimar. O aquecimento auxiliar é desligado logo que o calor libertado na queima do combustível principal seja suficiente para manter o leito nas condições desejadas.

Ensaio em contínuo são normalmente empregues no estudo da electriação de combustível, produção e controlo de poluentes e no estudo de distribuição de tamanhos de partículas no leito. Nos ensaios de demonstração e de teste de novos combustíveis é também conveniente o funcionamento em contínuo.

No nosso caso interessa-nos a queima de cargas individuais com vista à determinação dos parâmetros controladores da queima de partículas individuais. A prática corrente é ter um leito de

areia de pequenas dimensões tipicamente 80 a 150 mm de diâmetro fluidizado com ar. Utilizam-se resistências eléctricas para manter o leito à temperatura pretendida.

Estando o leito à temperatura desejada lança-se uma determinada carga de carvão (ou coque) e segue-se a evolução da queima.

Existem no essencial 4 métodos para o estudo da evolução da queima, Essenghigh (1981):

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

Do registo da concentração de CO_2 nos gases de escape podemos tirar várias informações; valores instantâneos das concentrações de CO_2 e O_2 , taxa instantânea de reacção para uma partícula e tempos de queima de várias fracções de carga inicial. Esta informação convenientemente tratada permite uma análise detalhada dos fenómenos controladores da reacção.

Avedesian e Davidson (1983) foram os pioneiros neste tipo de investigação. Baseados nos trabalhos de Arthur (1951), Van der Held (1961) e Field et al. (1967) desenvolveram um modelo de queima fig. 1.1, em que inicialmente o O_2 se difunde da fase densa para a superfície da partícula de coque onde reage e forma 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 última 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 o qual se difunde novamente para o exterior onde reage com O_2 .

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

As condições de fronteira com perfis de concentração referentes a este modelo estão indicadas na fig. 1.1.

Tanto neste modelo como nos subsequentes se considera que a convecção não tem importância. Cálculos de Re_p e Gr_p dão-nos valores próximos da unidade.

A transferência de massa é devida principalmente à difusão molecular.

A taxa instantânea de queima, R_o em kmol de C/s, de uma partícula vem dada por

$$R_o = 2\pi Sh D_G d c_p$$

em que Sh é o número de Sherwood para uma partícula a queimar ($Sh = \frac{k_G d}{D_G}$), D_G difusividade do gas na fase gasosa (m^2/s), c_p é a concentração de O_2 na fase densa ($kmol/m^3$) e d o diâmetro da partícula de carbono (m).

Recorrendo ao modelo de fluidização em duas fases apresentado por Davidson e Harrison (1963) para a descrição do escoamento do gás no leito, o tempo de queima de uma carga de massa de carbono m_c (Kg) é

$$t_q = \frac{m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} + \frac{d_i^2 \rho_c}{96 Sh D_G c_o}$$

sendo c_o a concentração de O_2 à entrada do leito ($kmol/m^3$), A_t área da secção recta do leito (m^2), U_{mf} velocidade mínima de fluidização (m/s), U velocidade superficial (m/s), X o nº de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a sua ascensão no leito e d_i o diâmetro inicial das partículas constituintes da carga (m).

O primeiro termo representa a resistência oferecida à transferência de O_2 das bolhas para a fase densa e o 2º termo representa a resistência à difusão de O_2 na fase densa.

Os resultados experimentais de ensaios a 1173K comprovam a validade do modelo embora a apresentação dos tempos de queima em função de d_i^2 não fosse convincente como argumento de que a combustão era difusionalmente controlada.

Com efeito Tomeczek (1979) contesta algumas das afirmações de Avedesian e Davidson (1973) afirmando nomeadamente que uma representação dos mesmos tempos de queima em função de d_i permitia concluir do controlo cinético da reacção.

Ross e Davidson (1979) respondendo por sua vez concordam que a representação do tempo de queima de uma carga em função de d_i ou d_i^2 não é concludente quanto ao mecanismo de queima. Sendo t_q aproximadamente linear em d_i e d_i^2 poder-se-á concluir quando muito da existência simultânea de controle difusional e cinético.

Uma primeira aplicação do modelo dos 2 filmes de Avedesian a leitos em queima contínua foi apresentado por Campbell e Davidson (1975). Considerando que a concentração de CO_2 na fase dessa não é nula apresentam a taxa instantânea de queima de uma partícula R_O como

$$R_O = b\pi Sh D_G d c_p$$

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 apontavam para $b=2$.

Por outro lado os mesmos autores desenvolveram um modelo de previsão da distribuição dos tamanhos das partículas no leito consistente com os resultados experimentais. As discordâncias eram justificadas pela quebra das partículas.

Basu et al. (1975) põem em questão o modelo de Avedesian. Usando um inibidor ($POCl_3$) da reacção $CO + \frac{1}{2} O_2$ para determinar o mecanismo básico da combustão à superfície do carbono, sugerem que CO e CO_2 são produzidos à superfície das partículas por reacção heterogênea do O_2 com o carbono. O CO queima na zona de reacção envolvente das partículas.

Basu (1977) estudou a queima em leito fluidizado de esferas de carbono suspensas por um fio afirmando que para partículas entre 3 e 10 mm e temperaturas do leito de 1023 a 1173K a queima é controlada por difusão.

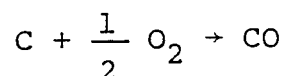
Chakraborty e Howard (1978) estudaram as taxas de queima em leitos fluidizados pouco profundos (12,5 mm) para partículas esféricas de carbono entre 3 e 12 mm e concluíram que a queima era controlada cineticamente. Verificaram que o modelo de fluidização em duas fases não pode ser aplicado a leitos pouco profundos.

Ross (1979) contesta o controlo cinético para partículas daquele tamanho. Com efeito Sh não pode ser considerado constante num leito pouco profundo como tinham feito Chakraborty e Howard (1978). A distinção entre a fase densa e as bolhas não é clara. As partículas estão num meio em que a velocidade do gás se aproxima mais da velocidade superficial do que da velocidade intersticial pelo que Re_p passa a ser significativo e a convecção forçada importante.

Atendendo a estas circunstâncias e a que para a gama de tamanhos de 3 a 12mm o O_2 reage directamente à superfície da partícula, não existindo redução heterogênea do CO_2 , Ross mostra que na verdade o controle é difusional.

Como vários investigadores puseram em questão a hipótese da redução do CO_2 se dar a velocidade suficientemente elevada para que a cinética não seja importante, Ross (1979) alterou o modelo de Avedesian impondo uma concentração de CO_2 finita à superfície da partícula (modelo 1). Isto significa que a difusão e a cinética competem para o controlo da reacção.

Sendo CO o principal produto da reacção à superfície do carbono, como foi demonstrado por Arthur (1951), é possível que o CO possa ser formado pela reacção



Em face disto Ross propõe mais 2 modelos, um em que o O_2 queima à superfície dando CO o qual é imediatamente oxidado a CO_2 (modelo 2). No outro modelo a queima do CO dá-se a uma maior distância das partículas, já na fase densa (modelo 3).

A fig. 1.2 apresenta os perfis de concentração e as condições de fronteira para os 3 modelos estudados por Ross.

A taxa de queima para uma partícula virá então

$$R_O = 2 \pi d^2 K c_p$$

em que a resistência à reacção

$$1/K = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_C}$$

sendo

	ϕ	ψ
Modelo 1	2	2
Modelo 2	2	2
Modelo 3	1	2

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

O tempo de queima de uma carga de massa de carbono m_c e diâmetro inicial d_i será dado por:

$$t_q = \frac{m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} + \frac{\rho_c d_i^2 \phi}{96 Sh D_G c_o} + \frac{\rho_c d_i \psi}{48 k_c c_o}$$

As conclusões mais importantes deste trabalho de Ross e Davidson (1981), são:

i) Para partículas de 1 a 3mm a combustão é controlada essencialmente pela difusão sendo o modelo 2 o aplicável. As partículas estão aproximadamente 150K acima de T_L .

ii) Para pequenas partículas a queima de CO dá-se longe das partículas pelo que estas estão a temperaturas mais próximas do leito e a cinética é dominante.

iii) O modelo de Avedesian não tem aplicabilidade pois para que se desse a redução de CO_2 à superfície das partículas seriam precisas temperaturas de partículas da ordem dos 500K acima do leito, o que é impossível.

Mais recentemente e na sequência de trabalhos de Smith e Tyler (1972) e Smith (1978) em que se define a reactividade intrínseca da partícula, Turnbull (1983) introduz uma alteração às equações desenvolvidas por Ross. A reactividade intrínseca é baseada na taxa de consumo de carbono por unidade de área interna total da partícula e a compreensão da cinética da reacção passa pela determinação precisa do envolvimento da superfície interna da partícula e pela determinação da importância do transporte de O_2 (ou outro reagente gasoso) através dos poros da partícula. O valor

da constante superficial da reacção k_c , baseada na área externa da partícula é dado por

$$k_c = (k_i S_v D_e)^{1/2}$$

onde k_i é a constante intrínseca da reacção (m/s), S_v a área total dos poros (m^2/m^3) e D_e a difusividade de equivalente do reagente gasoso dentro da partícula (m^2/s). Aquele autor leva a cabo ensaios a alta pressão para o estudo das taxas de queima. Obtem maiores taxas de reacção química enquanto que a difusão não é afectada pelo que é muito provável que a alta pressão a combustão seja difusionalmente controlada.

1.3 - Propósito deste trabalho

Na combustão em leito fluidizado os factores que podem condicionar a reacção são essencialmente quatro:

- 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 da reactividade do combustível
- iv) Nos casos em que o carvão tem teores elevados de cinzas não facilmente desagregáveis a difusão dos reagentes através da camada de cinza envolvente do núcleo não queimado.

Grande parte deste trabalho é dedicada à análise da influência de variações de temperatura do leito e quebra das partículas na "escolha" do factor dominante da reacção.

A importância da existência de uma camada de cinza não desagregável também foi estudada com o emprego de rejeitado da lavaria do Pejão.

Finalmente, o facto de as partículas a queimar não serem esféricas e estarem a ser tomadas como tal na maioria dos estudos publicados sobre o assunto, levou-nos ao estudo teórico do efeito da forma das partículas na obtenção de resultados experimentais.

1.4 - Descrição da instalação

Um diagrama esquemático da instalação onde se realizam os ensaios está apresentado na fig. 1.3 enquanto o queimador está apresentado com mais detalhe na fig. 1.4.

O queimador foi dimensionado para a realização de ensaios até 7 atm mas no presente trabalho foi apenas utilizado à pressão atmosférica e como tal a descrição comporta apenas o que foi empregue.

1.4.1 - Queimador e distribuidor

O leito fluidizado está contido num tubo de aço refractário com 80,8mm de diâmetro interno e 800mm de comprimento sendo a base do leito um distribuidor em aço inox de 3mm de espessura com 101 furos de 0,3mm de diâmetro.

Medidas efectuadas mostraram que a queda de pressão através do distribuidor (mais de $10\Delta p_{\text{leito}}$ a $U = 300\text{mm/s}$ P.T.N. e $T_L = 1173\text{K}$) é elevada o que é indispensável para assegurar boa distribuição do gás na base do leito.

As tomas de pressão, uma a montante e outra a jusante do distribuidor, foram igualmente empregues para introdução de termopares e leituras das temperaturas do gás antes do distribuidor e do leito após o distribuidor.

No topo do tubo refractário foi instalada uma tubeira convergente em latão por forma a prever uma boa mistura dos gases de queima à saída do leito.

Isto melhora a reprodutibilidade das leituras das concentrações dos gases de queima.

1.4.2 - Pré-aquecedores e aquecedor do leito

Para aquecer o ar de fluidização, principalmente em futuros ensaios a alta pressão em que os caudais mássicos de ar a empregar serão mais elevados, o queimador está antecedido por 2 pré-aquecedores. Estes têm resistências semelhantes às empregues nos cilindros termo-acumuladores mas com uma impedância aproximada de 16 ohms.

O controle da potência dissipada nestes pré-aquecedores é realizado por ajuste manual de controladores de potência com triac. Dois termopares dão a temperatura do ar à saída de cada um dos pré-aquecedores.

O leito está rodeado numa altura de 160mm a seguir ao distribuidor por uma terceira resistência em fio de Kanthal, de 2mm de espessura, de 11 ohms de impedância aproximada.

A leitura da temperatura do leito por um termopar dá um sinal a um controlador de temperatura proporcional diferencial integral da marca Kent que corta com maior ou menor frequência a alimentação de um terceiro controlador de potência que por sua vez alimenta a resistência de aquecimento directo do leito.

Este 3º controlador de potência também é regulado manualmente e a sua posição é ajustada de modo a reduzir-se ao mínimo os ciclos liga - desliga do controlador de temperatura.

Os termopares são de $N_i C_r$ vs $N_i A_L$ revestidos por uma fina manga de aço inox.

A temperatura do leito é registada continuamente.

1.4.3. - Medição do caudal de ar de fluidização

O caudal de ar é determinado por um conjunto de medidores de orifício (diafragmas) sendo a queda de pressão nos diafragmas medida por um transdutor de pressão, fig. 1.3.

O medidor trabalha sempre a 8 atm absolutas prevendo-se o futuro emprego a altas pressões e a queda de pressão máxima em cada diafragma, imposta pela capacidade máxima do transdutor, é de 4 m.c.a.

1.4.4. - Caracterização do leito

O leito fluidizado é constituído por 1,2 Kg de areia peneirada com tamanho médio de 0,46mm sendo a altura estática de 150mm.

As curvas da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial à temperatura ambiente, a 1023K, 1173K e 1223K estão apresentadas na fig. 1.5. As velocidades mínimas de fluidização (U_{mf}) obtidas como médias de duas medições idênticas às da fig. 1.5 para cada temperatura do leito, são 148,9, 197,7, 75,6 e

61,2 mm/s respectivamente a $T_L = 288K$, 1023K, 1173K e 1223K. Uma velocidade mínima de fluidização de 57 mm/s a $T_L = 1273K$ foi estimada a partir dos valores conhecidos às outras temperaturas do leito e da equação de Ergun, apresentada por Kunii e Levenspiel (1977).

1.5 - Preparação do carvão empregue nos ensaios de queima de pequenas cargas

Recorremos a 3 carvões para a produção do coque com vista aos ensaios de queima de cargas de partículas.

Um carvão importado conhecido pela designação comercial de antracite inglesa, a antracite do Pejão e o rejeitado da lavaria da mesma mina.

A antracite é um carvão de pouca reactividade e interessava-nos trabalhar com materiais deste tipo precisamente para vermos influência da pouca reactividade do combustível nos resultados experimentais.

Interessava que o tratamento de desvolatilização fosse de molde a não aumentar e até mesmo a diminuir a reactividade do carvão original. Só assim estaríamos a trabalhar em condições bastante diferentes das encontradas por outros investigadores.

Na carbonização há que tomar em consideração dois aspectos:

- a) A taxa de aquecimento e,
- b) A temperatura final de carbonização

Para que a reactividade final seja baixa devem-se empregar taxas de aquecimento baixas, Pinho (1980). Com o forno de que dispunhamos era um leito fluidizado, tivemos de o utilizar como forno normal retirando-lhe a areia. Isto diminui bastante a taxa de aquecimento e portanto a taxa de carbonização.

Consoante a temperatura final de carbonização podemos ter, Gibbs e Gregory (1971):

- i) Carbonização a baixa temperatura (450 a 700°C). Produz-se coque altamente reactivo normalmente empregue como combustível doméstico já que não produz fumos.

ii) Carbonização a média temperatura (750°C a 900°C)
-coque medianamente reactivo. Uso doméstico e industrial.

iii) Carbonização a alta temperatura (900 a 1050°C)
-coque duro muito pouco reactivo normalmente empregue em altos fornos (coque metalúrgico).

Para o tratamento térmico de antracites verificou-se, Laurendeau (1978), que o coque de 600 a 700°C apresenta a maior área intrínseca e consequentemente a maior realidade.

Para maiores temperaturas de carbonização há uma perda de locais activos, diminuição de porosidade e oxidação das impurezas que poderiam de outro modo actuar como catalisadores durante a combustão.

Com o objectivo de produzir coques pouco reactivos foram assim produzidos 4 tipos de coques. Três deles por carbonização a 950°C em corrente de azoto ($1,5\text{ l/min}$ a P.T.N.) durante uma hora:

— O coque A preparado da antracite inglesa. Ver tabela 1.1 para análise imediata, densidade e área intrínseca.

— O coque B obtido da antracite do Pejão. Ver tabela 1.2 para análise imediata, densidade e área intrínseca.

— O coque C obtido do rejeitado da lavaria do Pejão. Ver tabela 1.3 para análise imediata, densidade e área intrínseca.

Este último provém de um carvão bastante heterogêneo e além disso para partículas mais pequenas é normal ser mais elevada a percentagem de cinzas. Neste caso as diferenças encontradas justificam a apresentação de análise imediata para cada um dos 4 tamanhos de partículas empregues.

Nos coques A e B a variação do resultado da análise imediata com o tamanho de partícula não é significativa.

— O coque D obtido da antracite do Pejão por carbonização a 1000°C em corrente de N_2 ($1,5\text{ l/min}$ P.T.N.) durante 1 hora, tabela 1.4.

Para os 3 coques A, B e C empregaram-se partículas de 4 tamanhos nominais, $1,1$, $1,55$, $2,19$ e $3,1\text{ mm}$. As relações entre cada um destes tamanhos nominais e os respectivos tamanhos reais

das partículas variam consoante o tamanho das mesmas e o coque em questão, ver Apêndice 1.1. Ao nos referirmos às partículas pelo seu diâmetro nominal estamos a tomar em consideração os crivos (A.S.T.M.) que serviram para a selecção de um dado tamanho de partícula.

Quanto ao coque D além dos 4 tamanhos já referidos também foram empregues partículas de 0,92 e 0,77 mm de tamanho nominal.

Na tabela 1.5 apresentam-se os diâmetros efectivos para os quatro coques empregues.

1.6. - Técnica de experimentação para ensaios de pequenas cargas

Para cada um dos 4 coques utilizados e para cada tamanho de partículas efectuaram-se ensaios com cargas iniciais de 1,2, 3,5, 5 e 10g de coque.

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 do leito que é função do tamanho da carga, diâmetro das partículas e reactividade do coque, como se pode ver de Avedesian e Davidson (1973), fig. 3 do artigo.

Desde que a queima seja controlada pela transferência de massa o efeito deste incremento de temperatura passa despercebido, Avedesian e Davidson (1973), Ross (1979), Kossakowsky (1981) e Turnbull (1983) e isto porque a difusividade de um componente numa mistura gasosa varia apenas com a potência $1/2$ a $3/2$ da temperatura absoluta. Porém, em controlo cinético a constante da reacção apresenta uma dependência exponencial da temperatura absoluta (lei de Arrhenius) e os tempos de queima são bastante sensíveis às variações de temperatura; como consequência o mesmo se verifica com os valores obtidos para a resistência global à reacção.

Para uma melhor visualização dos efeitos da variação de temperatura do leito foram realizados ensaios em que T_L era apenas regulada pelo equipamento de controlo de temperatura (do tipo ligadesliga e sem possibilidade de arrefecimento) não sendo possível evitar-se um certo embalo de T_L . Realizaram-se depois testes em

que se ia adicionando areia para o leito de modo que o valor de T_L indicado num registador contínuo fosse tanto quanto possível constante.

Com esta técnica, por nós desenvolvida, é possível manter T_L dentro de limites bastante apertados. Para o coque mais reactivo, A, e principalmente para partículas de $d_{hi}=1,1$ e $1,55$ mm T_L varia de ± 10 K em torno dos valores pretendidos. Partículas maiores permitiam um controlo mais apertado ainda como para os coques B, C e D em que T_L variava apenas de ± 5 K.

Nos ensaios executados a $T_L=1173$ K empregaram-se duas velocidades superficiais, 300 e 500 mm/s. A 1223 K e 1273 K apenas se trabalhou com uma velocidade superficial correspondente à de 300 mm/s a 1173 K (mesmo caudal mássico).

Para o estudo da evolução da queima foi empregue essencialmente o método i) referido na secção 1.5, registo da concentração de CO_2 à saída do leito de onde se obtiveram taxas instantâneas de reacção. Também se procedeu à determinação do tempo de queima, método iv), e com a finalidade de diminuir a variação de parâmetros ao empregar-se esta técnica optou-se pela determinação de tempo de queima de várias fracções da carga.

Outro método de se controlar rigorosamente T_L é proceder à queima de cargas individuais em misturas de N_2 e ar por forma a que a concentração de O_2 à entrada do leito seja bastante baixa. A taxa de combustão passa a ser suficientemente lenta para que a taxa de libertação de calor seja insuficiente para aumentar significativamente a temperatura do leito. Esta técnica tem uma grande vantagem relativamente à da adição de areia fria na combustão em ar. Ao se adicionar areia fria está-se apenas a controlar T_L desconhecendo-se o valor correcto da temperatura das partículas que se vêm a brilhar quando sobem à superfície do leito. Para a queima em misturas de N_2 e ar abaixo de certas diluições (que dependem do tamanho das partículas, reactividade do coque e massa da carga) as partículas passam a queimar à temperatura do leito visto deixarem de se ver quando olhamos para o leito.

Na realização de ensaios com misturas gasosas diluídas apenas se usaram duas temperaturas de leito, 1173 e 1273 K e uma única velocidade superficial (300 mm/s a 1173 K ou 326 mm/s a 1273 K).

Em parte dos ensaios com misturas diluídas apenas se acompanhou a queima até ao consumo de metade da carga inicial.

Finalmente uma palavra acerca do distribuidor. Ele foi projectado de modo que juntamente com o tamanho da areia, velocidades superficiais a empregar e altura estática do leito leve a condições tais que a resistência da transferência de massa entre as bolhas em fase densa fosse desprezável no computo geral das resistências à queima.

Com efeito, da equação desenvolvida por Darton et al. (1977) para o diâmetro equivalente das bolhas.

$$d_{eb} = 0,54 (U - U_{mf})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_0})^{0,8} / g^{0,2} \quad (1.1)$$

e admitindo que as bolhas têm o diâmetro constante e igual ao valor obtido da equação anterior a meia altura do leito ($h = H_{mf}/2$) podemos saber o número de vezes que uma bolha troca o seu volume, Hovmand et al. (1971)

$$X = \frac{10 H_{mf}}{d_{eb} (g d_{eb})^{1/2}} \left[U_{mf} + \frac{0,61 \epsilon_{mf}}{1 + \epsilon_{mf}} D_G \left(\frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right] \quad (1.2)$$

Da tabela 1.6 que apresenta valores de X para as condições a que foram realizados os ensaios vemos que são sempre superiores a 4.

Na expressão do tempo de queima (ver secção 1.2) X aparece em $\exp(-X)$ a qual tem valores muito baixos desde que $X \gg 3$, isto é, a resistência à transferência bolhas-fase densa é desprezável. Pode então afirmar-se que nos ensaios por nós realizados, o gás no leito fluidizado estava "perfeitamente" misturado.

Capítulo Dois

2. - Queima de partículas com redução de tamanho

A maioria dos trabalhos experimentais sobre a queima em leito fluidizado tem sido levadas a cabo com partículas que quei mam a densidade constante, isto é, com redução das dimensões.

Este capítulo analisa resultados experimentais de ensaios com aquele tipo de partículas em que a discussão se centra princi palmente em torno dos dois mecanismos que controlam a reacção; a difusão do O_2 na fase densa e a cinética da reacção.

Um aspecto importante a considerar nos modelos de queima empregues é a possibilidade da concentração do CO_2 ser finita na fase densa ao contrário dos modelos até então desenvolvidos.

Neste capítulo também se estuda a influência das flutuações de temperatura do leito, T_L , durante a queima, sobre os resultados experimentais, e conclusões que deles se deduzem. A reactividade do carvão utilizado nos ensaios também é tomada em consideração.

Os resultados obtidos são comparados com as conclusões de outras equipas de investigação tecendo-se várias considerações quan to à evolução da resistência global de reacção durante a queima de cargas individuais.

Verifica-se que as conclusões a que chegamos concordam com as obtidas por outros autores, mas levantam-se várias interrogações quanto à sua precisão.

Seguidamente apresentam-se três modelos de queima, o modelo de Avedesian e Davidson (1973) e os modelos de combustão directa apresentados por Ross (1979), em que se considera uma concentra-
ção finita de CO_2 na fase densa.

2.1 - Modelo de Avedesian modificado (Modelo I)

Apesar do modelo de Avedesian ter sido praticamente posto de lado por Ross (1979) será interessante analisá-lo supondo fini ta 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, $C_{CO_2} + C_{O_2} = c_o^2$ em que 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 suposta insignificante. Como as reacções químicas $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ e $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ têm lugar em duas superfícies esféricas concêntricas a equação da continuidade fica grandemente simplificada

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (2.1)$$

em que as condições de fronteira são

$$r = d/2, C_{CO_2} = c_{sx}$$

$$r = R, C_{CO} = C_{O_2} = 0$$

$$r \rightarrow \infty, C_{CO_2} \rightarrow \alpha c_o \text{ e } C_{O_2} \rightarrow (1-\alpha) c_o = c_p$$

e finalmente

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

Resolvendo a equação (2.1) com as condições de fronteira acima obtêm-se as seguintes equações para as três espécies químicas.

Zona 1

$$C_{CO_2} = (2-\alpha) c_o - \frac{d}{2r} [(2-\alpha) c_o - c_{sx}] \quad (2.2)$$

$$C_{CO} = 2 \left[-c_o (1-\alpha) + \frac{d}{2r} ((2-\alpha) c_o - c_{sx}) \right] \quad (2.3)$$

Zona 2

$$C_{CO_2} = \alpha c_o + \frac{d}{2r} [(2-\alpha) c_o - c_{sx}] \quad (2.4)$$

$$C_{O_2} = (1-\alpha) c_o - \frac{d}{2r} [(2-\alpha) c_o - c_{sx}] \quad (2.5)$$

e

$$R = \frac{2 c_o - \alpha c_o - c_{sx}}{c_o (1 - \alpha)} \frac{d}{2} \quad (2.6)$$

dá-nos a posição da segunda zona de reacção.

Quando $\alpha \rightarrow 0$ obtemos $R = \frac{2 c_o - c_{sx}}{c_o} \frac{d}{2}$ equação obtida

por Ross (1970) enquanto que quando $\alpha \rightarrow 1$, $R \rightarrow +\infty$ e estamos em presença da gasificação do coque.

Como já foi anteriormente comentado quando da referência a vários trabalhos experimentais neste domínio, para que a redução de 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 1800K pouco comuns em queima em leito fluidizado, Ross (1979).

Ora 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 assim afastado este mecanismo de queima para leitos operando na zona dos 1173 a 1273K.

Se na equação 2.6 fizermos $\alpha \rightarrow 0$ e $c_{sx} \rightarrow 0$ teremos $R=d$ valor obtido inicialmente por Avedesian et al. (1973).

O caudal molar de O_2 para uma partícula a arder pode ser escrito como:

$$\dot{M}_{O_2} = 4\pi R^2 E \left(\frac{d c_{O_2}}{dr} \right)_R \quad (2.7)$$

em que E é o coeficiente de difusão efectiva para a transferência de O_2 na fase densa. Avedesian et al. (1973) apresentam detalhadamente como determinar E em função de D_G

Da equação 2.5

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

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

e como $Sh = k_G d/D_G = 2 E/D_G$

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d Sh D_G [(2-\alpha) c_o - c_{sx}] \quad (2.8)$$

Para cada kmol de O_2 que se dirige para a partícula um kmol de CO_2 é reduzido na superfície desta, retirando-se assim 1 kmol de C

$$\dot{M}_{O_2} = k_1 \pi d^2 c_{sx} = R_o \quad (2.9)$$

em que k_1 é a constante superficial da reacção $C+CO_2 \rightarrow 2 CO$ obtida por Patel (1979)

$$k_1 = 1,01 \times 10^7 \exp (-255 \times 10^6 / \bar{R} T_p) \quad (2.10)$$

onde $\bar{R} = 8314 \text{ J/kmol K}$, T_p é a temperatura da partícula (K) e k_1 (m/s).

Das igualdades (2.8) e (2.9) obtêm-se

$$c_{sx} = \frac{Sh D_G (2-\alpha) c_o}{k_1 d + Sh D_G}$$

$$\text{e finalmente } R_o = 2\pi d^2 K c_p \quad (2.11)$$

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

$$\frac{1}{K} = \frac{2(1-\alpha)d}{(2-\alpha)ShD_G} + \frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)k_1} \quad (2.12)$$

2.2 - Oxidação directa do carbono

Nos dois modelos seguintes e que foram inicialmente apresentados por Ross (1979) admite-se que O_2 atinge a superfície das partículas sendo o CO o produto da reacção heterogênea do O_2 com o C.

Consoante o tamanho das partículas e a sua temperatura a oxidação do CO dar-se-à mais perto ou mais longe das partículas.

Segundo Ross (1979) para partículas acima de 1mm (num leito a 1123 - 1223K) a combustão do CO dá-se junto à superfície e por isso queimam a temperaturas elevadas. Nas partículas abaixo de 1mm a oxidação do CO dá-se cada vez mais longe da superfície pelo que a temperatura das partículas é próxima da do leito.

Será interessante verificar se tais conclusões se mantêm para os coques (carbonos) de menor reactividade assim como o efeito de uma concentração finita de O_2 na fase densa.

Para isso vamos estabelecer o perfil de concentração de O_2 com as seguintes condições de fronteira:

$$r = d/2 \quad C_{O_2} = c_s$$

$$r \rightarrow \infty \quad C_{O_2} = (1-\alpha) c_o = c_p \quad \text{e} \quad C_{CO_2} = \alpha c_o$$

e a integração da equação (2.1) dá

$$C_{O_2} = (1-\alpha) c_o - [(1-\alpha) c_o - c_o] \frac{d}{2r} \quad (2.13)$$

ver fig. 2.1.

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 2 modelos, que a seguir se apresentam, são idênticas às desenvolvidas por Ross (1979).

2.2.1 - Queima de CO junto à partícula (Modelo II)

Do caudal molar de O_2 para a partícula

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d^2 E \left(\frac{d C_{O_2}}{dr} \right)_{r=d/2} \quad (2.14)$$

conhecido o perfil de concentração de O_2 eq. 2.13, e atendendo a que a taxa de consumo de O_2 é igual à taxa de consumo de C

$$R_o = k_2 \pi d^2 c_s \quad (2.15)$$

em que k_2 é a constante da reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ e que será posteriormente indicada, obtém-se

$$c_s = \frac{Sh D_G (1-\alpha) c_o}{k_2 d + Sh D_G}$$

e

$$R_O = 2\pi d^2 k c_p \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{2d}{ShD_G} + \frac{2}{k_2} \quad (2.16)$$

isto é, a resistência global do processo é independente de α .

2.2.2 - Queima de CO longe da partícula (Modelo III)

Neste caso o caudal molar de O_2 é ainda dado pela equação 2.14 mas a taxa de consumo de O_2 é metade da taxa de consumo de C.

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{R_O}{2} = \frac{1}{2} k_2 \pi d^2 c_s \quad (2.17)$$

pelo que

$$c_s = \frac{2 Sh D_G (1-\alpha) c_o}{k_2 d + 2 Sh D_G}$$

e análogamente aos casos anteriores

$$R_O = 2\pi d^2 K c_p \quad (2.11)$$

$$1/K = \frac{d}{Sh D_G} + \frac{2}{k_2} \quad (2.18)$$

Novamente a resistência global é independente de α .

Podemos resumir que para os 3 modelos apresentados

$$R_O = 2\pi \bar{d}^2 K c_p \quad (2.11)$$

em que

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi \bar{d}}{ShD_G} + \frac{\psi}{k_c} \quad (2.19)$$

	ϕ	ψ
Modelo I	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$
Modelo II	2	2
Modelo III	1	2

2.3 - Modelo de fluidização em duas fases aplicado à previsão dos tempos de queima.

O modelo de fluidização apresentado por Davidson e Harrison (1963) considera que o leito fluidizado se divide em duas fases. A fase densa ou particulada e as bolhas.

A fase densa encontra-se nas condições idênticas às do leito no momento da fluidização incipiente. Qualquer caudal em excesso relativamente à fluidização incipiente passa através do leito sob a forma de bolhas. Portanto sendo UA_t o caudal que passa no leito, $(U-U_{mf})A_t$ passa no leito sob a forma de bolhas e $U_{mf}A_t$ flui através da fase densa.

Vamos admitir que a combustão tem lugar na fase densa e só nela pois nas bolhas não há sólidos. A fase densa está bem agitada (mistura perfeita) o que significa que a composição do gás é a mesma em todos os pontos dessa fase, para qualquer instante. Isto acontece com facilidade para leitos fluidizados com gás em que a razão entre a altura e a largura não difere muito da unidade devido à passagem constante das bolhas.

Cada bolhas troca fluido com a fase densa à medida que sobe e admite-se que tem tamanho constante durante a subida. A concentração de reagente nas bolhas, c_p , varia durante a ascensão no leito. Como o tempo de permanência das bolhas no leito é muito pequeno comparado com o tempo de queima de uma fracção ou de toda uma carga, as variações de c_p são desprezáveis durante o tempo de subida das bolhas. O leito pode considerar-se então em estado quase estacionário, para a queima de cargas individuais.

2.3.1 - Determinação experimental da resistência global da reacção

Consideremos uma carga de partículas de coque (carbono) de massa total de carbono m_c atirada para o leito fluidizado à temperatura T_L .

Uma primeira imposição a fazer é de que a temperatura das partículas não varia grandemente durante a queima. Isto é suportado pelas observações de Chakraborty et al. (1979) e Ross (1979).

Segundo este último a temperatura das partículas é altamente dependente da concentração O_2 no leito. Como nos interessa principalmente estudos a queima de frações ($\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{4}$) da carga inicial as variações de concentração de O_2 no leito serão pequenas pelo que é lícito supor-se T_p constante.

Também segundo Ross (1979) T_p (e consequentemente a constante da reacção função de T_p) não é grandemente dependente do tamanho das partículas tamanho este que não varia muito quando se analisa o comportamento de $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{4}$ da carga inicial.

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

$$R_{O_2} = k c_p \quad (2.20)$$

em que R_{O_2} é o nº de kmol de O_2 consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume da fase densa.

Para uma carga de massa m_c o nº de partículas de coque a queimar é

$$N_c = \frac{6 m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (2.21)$$

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

$$\frac{6 m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p$$

Então no volume $H_{mf} A_t$ da fase densa

$$\frac{6 m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K c_p = k c_p A_t H_{mf}$$

donde

$$k = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t H_{mf}}$$

e

$$k' = \frac{k H_{mf}}{U} = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (2.22)$$

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

$$\frac{c_H}{c_O} = \beta \exp(-X) + \frac{[1 - \beta \exp(-X)]^2}{k' + 1 - \beta \exp(-X)} \quad (2.23)$$

onde

$$\beta = 1 - U_{mf}/U$$

$X = QH/U_A V$ - o número de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a permanência no leito. Factor de varrimento

Q - caudal de gás que atravessa as paredes da bolha (m^3/s)

V - volume da bolha (m^3)

U_A - velocidade absoluta de ascensão da bolha (m/s)

H - altura do leito (m)

e da estequiometria $c_O = c_H + (C_{CO_2})$ à saída.

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

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

em que v_{CO_2} é a fracção molar de CO_2 nos gases de escape, $\dot{V}_{ar}$ o caudal volumico de ar a P.T.N.,

$$\frac{n}{v} = \bar{n} = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5}{8314 \times 288} = 4,231 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ P.T.N.}$$

f é a fracção queimada definida por

$$f = \frac{12}{m_c} \int_0^{t_f} U A_t C_{CO_2} \, dt \quad (2.24)$$

m_{cf} é a massa de carbono consumida no intervalo de tempo t_f

$$m_{cf} = 12 \dot{V}_{ar} \bar{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} \, dt \quad (2.25)$$

Conhecido o nº de partículas existente no leito que vamos supor ser idêntico ao do início da queima, N_c , podemos então obter

o diâmetro das partículas no instante t_f

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6 (m_c - m_{cf})}{\pi \rho_c N_c}} \quad (2.26)$$

Conhecido também $c_H = c_O - (C_{CO_2})$ saída obtem-se k' da equação 2.23 desde que saibamos X (adiante mostra-se como obter X).

Da equação 2.22 tiramos $1/K$ obtendo-se assim uma relação experimental entre $1/K$ e d que deverá ser comparada com a relação teórica eq. 2.19 e respectivo quadro, de modo a explicitar o mecanismo de queima das partículas.

2.3.2 - Tempo de queima

O tempo de queima do todo ou parte de uma carga de partículas pode ser determinando por integração da equação resultante de um balanço de O_2 no leito.

Para bolhas de tamanho uniforme a concentração de O_2 nas bolhas pode ser obtida em função da altura y acima do distribuidor, Davidson e Harrison (1963).

$$c_b = c_p + (c_p - c_o) \exp [-Qy/U_A V] \quad (2.27)$$

Num dado instante, o caudal de O_2 que deixa o leito é a soma de duas parcelas:

i) O O_2 que sai nas bolhas

$$(U - U_{mf}) A_t [c_p + (c_p - c_o) \exp (-X)]$$

ii) O O_2 que sai na fase densa

$$U_{mf} A_t c_p$$

O O_2 que entra no leito é $U A_t c_o$, sendo o consumo instantâneo de O_2 no leito a diferença entre entrada e saída que pode ser re-escrito como:

consumo molar instantâneo de $O_2 =$

$$= A_t (c_p - c_o) [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] \quad (2.28)$$

Este é também o consumo molar instantâneo de C se o teor de CO nos gases de saída for desprezável.

Este consumo instantâneo no leito pode ser relacionado com o consumo de carbono por partícula dado por

$$\dot{M}_C = - \frac{dM_C}{dt} = - \frac{\pi \rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt}$$

Para uma carga com N_c partículas

$$A_t (c_p - c_o) [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] = - \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \frac{\pi \rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} \quad (2.29)$$

enquanto que para uma partícula

$$- \frac{\pi \rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} = 2\pi d^2 K_{cp} \quad (2.30)$$

Eliminando c_p entre as duas equações

$$\left[c_o + \frac{\rho_c}{48K} \frac{d}{dt}(d) \right] A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] = - \frac{m_c d^2}{4d_i^3} \frac{dd}{dt}$$

e introduzindo $1/K$ da eq. 2.19, após integração vem

$$t = - \left\{ \frac{\rho_c (d^3 - d_i^3) \phi}{96 c_o d_i Sh D_G} + \frac{\rho_c (d - d_i) \psi}{48 k_c c_o} + \frac{m_c (d^3 - d_i^3)}{12 c_o A_t d_i^3 [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \right\} \quad (2.31)$$

Quase todos os trabalhos de investigação da queima de cargas de carbono em leito fluidizado têm recorrido ao tempo de queima total da carga ou quando muito ao tempo da queima de uma fracção superior ou igual a 90%, como resultado equivalente à queima completa. São excepções por exemplo os trabalhos de Mahajan et al. (1978) e Pinho (1980) em que o primeiro sugere o tempo de queima de $\frac{1}{2}$ carga e o último o tempo que demora uma partícula isolada a atingir a temperatura máxima ao queimar como medidas de reactividade de coques produzidos por carbonização em leito fluidizado.

O emprego do tempo de queima total ou de uma grande fracção de carga tem desvantagens evidentes. Em primeiro lugar o controlo da

reação é dependente do tamanho das partículas, Ross (1979), pelo que numa dada carga de partículas com diâmetro inicial d_i estas passam por uma sucessão de regimes de queima. Desde aqueles em que o controlo é difusional puro, passando por zonas de controlo misto (difusional e cinético), até ao controlo cinético puro.

Por outro lado o Sh pode variar com o diâmetro das partículas, La Nauze (1982).

Finalmente, já foi aqui referido que a temperatura das partículas só é aproximadamente constante desde que a concentração de O_2 no leito pouco varie, o que é mais aproximadamente correcto até o consumo de $1/2$, e em certos casos de $3/4$ de carga. Daquelas fracções para diante o registo da concentração do CO_2 à saída permite constatar uma variação bastante rápida das concentrações no leito.

Durante a queima de $1/2$ carga o diâmetro de uma partícula passa de d_i para (aproximadamente) $0,79 d_i$ enquanto que para $3/4$ passa de d_i para $0,63 d_i$. Verifica-se assim que principalmente para a queima de $1/2$ carga não deve variar significativamente

Pode passar-se em estimar Sh pela equação

$$Sh = 2\varepsilon + 0,69 \left(\frac{\rho_g d_i U}{\mu \varepsilon} \right)^{1/2} \left(\frac{U}{f_g D_G} \right)^{1/3} \quad (2.32)$$

desenvolvida por La Nauze e Jung (1982)

Considerando um leito fluidizado atmosférico a 1173K com $U=300$ mms e partículas de coque de $d_i=3$ mm vem da equação anterior que $Sh = 3,75$.

Para $1/2$ carga $d=0,79 d_i$ vem $Sh = 3,44$ enquanto que para $3/4$ carga $d=0,63 d_i$ vem $Sh = 3,18$

Quando $d_i=1,5$ mm, $Sh = 2,94, 2,73$ e $2,54$ respectivamente para $d_i, 0,79 d_i$ e $0,63 d_i$. Neste último caso após queima de $1/2$ carga o Sh diminuiu em 7% enquanto que para $3/4$ consumidos o Sh diminuiu 13,6%.

Chama-se porém a atenção para o facto de La Nauze e Jung (1982) ao desenvolverem a equação 2.32 empregarem partículas de 13 a 2,5 mm pelo que o uso daquela equação fora de tal gama de tamanhos é susceptível de criticismo.

Em face dos argumentos apresentados tem interesse calcular tempos de queima parciais e para uma fracção queimada

$f, d_f^3 = (1-f) d_i^3$ donde

$$d_f = (1-f)^{1/3} d_i \quad (2.33)$$

e após substituição em 2.31 obtém-se o tempo de queima parcial referido

$$t_f = \frac{\rho_c \phi [1 - (1-f)^{2/3}] d_i^2}{96 \text{ Sh } D_G c_o} + \frac{\rho_c \psi [1 - (1-f)^{1/3}] d_i}{48 k_c c_o} + \frac{f m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \quad (2.34)$$

Nesta equação a 1ª parcela do 2º membro representa a contribuição da difusão do O_2 através da fase densa que envolve a partícula a queimar, a 2ª parcela representa a contribuição da cinética da reacção química e a 3ª parcela representa a resistência à transferência de O_2 das bolhas para a fase densa.

2.4 - A constante superficial da reacção

Sendo o carvão uma rocha sedimentar a sua natureza é altamente heterogênea, Van Krevelen (1961), e dada a diversidade de composição existentes é natural que a constante de uma dada reacção ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ ou $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$) para um determinado carvão (ou carbono) seja característica desse carvão.

Na verdade é praticamente impossível proceder-se ao estudo de todas as variedades de carvão dado o seu número pelo que houve necessidade de se desenvolverem equações que satisfaçam, dentro de certos limites, os resultados experimentais de maior número possível de carvões.

Para a reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ a equação que maior aceitação teve até hoje foi desenvolvida por Field et al. (1967)

$$k_F = 595,7 T_p \exp(-149,469 \times 10^6 / \bar{R} T_p) \quad (2.35)$$

vindo k_F em (m/s) e T_p em (K) e sendo $\bar{R}$ a constante universal dos gases perfeitos (8314 J/kmol K).

Para a reacção $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ Patel (1979) apresenta como já vimos

$$k_1 = 1,01 \times 10^7 \exp(-255 \times 10^6 / \bar{R} T_p) \quad (2.10)$$

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 1mm. Para carvões de que se desconhecem a estrutura, isto é porosidade e área intrínseca, aquelas equações levam normalmente a resultados aproximados aceitáveis.

2.5 - Resultados e discussão

2.5.1 - O tempo de queima em função da massa

2.5.1.1 - Introdução

Foram analisados os tempos de queima de 50%, 75% e 85% da carga. As expressões teóricas correspondentes de $t_{0,5}$, $t_{0,75}$ e $t_{0,85}$ são particularizações de 2.34 substituindo f pelos valores correspondentes. Daquela equação e para um dado f vê-se que realizando uma série de experiências em que o diâmetro inicial das partículas constituintes da carga d_i é sempre o mesmo, e em que se varia a massa de carbono da carga m_c , t_f deve variar linearmente com m_c e do declive poderá determinar-se o valor de X para o leito.

Como já foi referido na secção 1.6 houve o cuidado de se eliminar a resistência inerente à transferência de massa entre as bolhas e a fase densa pelo que nas condições em que se executam os ensaios os valores teóricos de X são superiores a 4, ver tabela 1.6. Ora quanto maior o X menor o declive das rectas t_f vs m_c . Para valores de $X > 3$ já não se sentem os efeitos de variações em X por este aparecer em $\exp(-X)$ como se observa da eq. 2.34.

Em grande parte dos ensaios que adiante se descrevem obtivemos valores de X condizentes com os teóricos mas também chegamos a rectas de declives inferiores ao da recta $X \rightarrow \infty$ as quais não são de aceitar dentro do modelo de duas fases. Optamos pois por apresentar sempre a recta $X \rightarrow \infty$ que correlaciona os resultados experimentais em cada caso e na discussão dos resultados experimentais apresentam-se os factores que afectam o declive da recta t_f vs. m_c .

Adoptou-se $t_{0,85}$ como tempo equivalente à queima completa pois em grande número de experiências não se consegue detectar nos gases de queima mais do que 85 a 90% do carbono inicialmente introduzido no leito. Note-se que isto não é de estranhar dado que as eficiências dos queimadores em leito fluidizado andam em torno deste valor, sendo no entanto função da granulometria e reactividade do combustível e da temperatura a que se dá a reacção, Ceely e Daman (1981).

Outro factor que afecta grandemente a eficiência do queimador é a possibilidade de reciclar os finos elutriados, novamente para o leito. Como o queimador em carvão não tinha nenhum sistema de aproveitamento dos finos elutriados considerou-se 85% um valor aceitável para a eficiência.

Embora outros investigadores tenham afirmado obterem eficiências acima de 90% e até mesmo 96%, Ross (1979), temos certas dúvidas de que tal seja sempre possível e caso tivessemos adoptado um critério mais rigoroso a grande maioria dos ensaios teria de ser eliminada.

2.5.1.2 - 1ª Série de ensaios a 1173K para os coques A e B

Com esta primeira série de testes pretendeu-se comparar resultados com os de outras equipas de investigação pelo que a técnica experimental se cingiu aos métodos apresentados por esses investigadores, Avedesian e Davidson (1973) e Ross (1979).

Para os 2 coques A e B e para cada um dos quatro tamanhos nominais queimaram-se cargas de 1,2,3,5 e 10g de coque a 300 e 500 mm/s.

Nesta série de 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 e só após algum tempo se podia iniciar novo ensaio.

A queima tinha então lugar inicialmente a uma temperatura superior à prêviamente estabelecida fig.2.1.a. Aos ensaios realizados nestas condições designamos por ensaios s.c. T_L (sem controlo rigoroso de T_L).

Para coques muito reactivos a combustão é controlada pela difusão e esta subida da temperatura do leito (50K em casos extremos) não afecta significativamente os tempos de queima. Podemos ver na fig. 2.1.a como evolui T_L para a queima de uma carga de 3,5g de coque A (equivale a 2,8g de carbono) enquanto que as figs. 2.2 e 2.3 apresentam t_f vs. m_c para o coque (respectivamente para $U=300$ e 500 mm/s).

Destas 2 últimas figuras vemos que os pontos referentes a cargas de coque de 10g caem sistematicamente abaixo da linha dos mínimos quadrados representativa da equação 2.34 com $X \rightarrow \infty$. Os pontos referentes às cargas de 1g têm situação oposta apresentando-se por vezes acima da linha referida. Este fenómeno é mais detectável para $U=300$ mm/s pois a maiores velocidades de fluidização as flutuações de T_L são menores.

Para coques menos reactivos o controlo cinético poderá ser importante e as oxidações de T_L levam a anomalias muito mais sensíveis. As figs. 2.4 e 2.5 referentes ao coque B ilustram bem este facto nomeadamente para $t_{0,85}$ quando a reprodutibilidade dos ensaios veio afectada. Isto é natural já que no final da queima se há ensaios em que o leito ainda está acima do valor estabelecido também se verifica o oposto para outros ensaios. Tal facto depende da velocidade com que se subiu inicialmente a temperatura do leito e consequentemente obtiveram-se tempos de queima com fraca reprodutibilidade.

Para os resultados do coque B nota-se com maior realce os pontos referentes às cargas de 10g a caírem abaixo da linha $X \rightarrow \infty$ e os pontos das cargas de 1g a apresentarem-se acima daquela linha. Quando maior for a massa da carga introduzida no leito maior será a quantidade de calor libertada na combustão e consequentemente maior o aumento de T_L . Por sua vez uma maior temperatura do leito vai aumentar a taxa de queima do coque. Este aumento será significativo para combustíveis, como o coque B, em que o controlo ciné

tico é preponderante.

É curioso notar que este efeito da variação de T_L durante a queima de cargas individuais não foi referido em trabalhos publicados da especialidade, possivelmente por os ensaios dos vários investigadores neste campo serem habitualmente efectuados com carvões ou coques suficientemente reactivos para esconderem o efeito das oxilações de T_L . No nosso caso porém, para coques menos reactivos teve que se desenvolver uma técnica experimental aperfeiçoada com vista a garantir uma variação mínima da temperatura do leito. Assim, após a introdução de uma carga de coque no leito, areia fina, idêntica à que constituía o leito, era gradualmente introduzida neste por forma a que T_L variasse no máximo apenas de ± 10 K (ou ± 5 K) sendo a gama de variação conseguida função do tamanho das partículas e reactividade do coque, ver secção 1.6. Um exemplo indicativo do melhoramento conseguido no controlo de T_L é dado na Fig. 2.1.b. e os ensaios efectuados com esta técnica são designados por ensaios c.c. T_L (com controle rigoroso de T_L).

2.5.1.3 - 2ª Série de ensaios a 1173K para o coque A

A fig. 2.6 apresenta os tempos de queima referente aos ensaios com controlo rigoroso de T_L (c.c. T_L) para o coque A. Nota-se imediatamente uma melhor reprodutibilidade dos ensaios. Os pontos referentes às cargas de 1 e 10g de coque ficam mais perto da linha $X \rightarrow \infty$ de onde se conclui o benefício em rigor experimental da maior uniformidade da temperatura do leito durante a reacção.

É de referir aqui que uma comparação directa dos resultados não é muito lícita já que os ensaios c.c. T_L foram feitos meses após os correspondentes s.c. T_L e houve uma variação significativa da reactividade como se depreende da comparação por valores de tempos de queima entre as duas séries de ensaios; compare por exemplo as figs 2.2 e 2.6.

Uma discussão mais detalhada deste aspecto é feita na secção 3.2 sendo apenas de referir aqui uma maior reprodutibilidade dos resultados desta segunda série.

A velocidade superficial de 500 mm/s verifica-se novamente tempos de queima mais curtos, fig 2.7, comparados com os valores obtidos a 300 mm/s fig.2.6. Naturalmente que aumentou-se o caudal

de ar de fluidização, a concentração de O_2 disponível em qualquer instante no leito é maior e portanto a queima é mais rápida.

2.5.1.4 - 2ª Série de ensaios a 1173K para o coque B

O coque B queima mais lentamente que o A para iguais condições de temperatura e velocidade superficial, de onde se pode concluir da sua menor reactividade, ou por outras palavras, da maior importância do controlo cinético.

Comparando-se as figs. 2.6 e 2.7 referentes ao coque A com as figs. 2.8 e 2.9 referentes ao coque B vemos para este último maiores tempos de queima.

Comparando-se por outro lado as figs. 2.4 e 2.5 referentes aos ensaios s.c. T_L com as figs 2.8 e 2.9 referentes aos ensaios c.c. T_L observamos, por um lado uma melhor reprodutibilidade destes ensaios, mais notada a $t_{0,85}$, e por outro que os tempos c.c. T_L são mais curtos que os respectivos tempos s.c. T_L . A melhoria na reprodutibilidade reforça a ideia de maior sensibilidade deste coque a flutuações de T_L . O incremento da temperatura das partículas do coque B como consequência do aumento de T_L nos ensaios s.c. T_L é muito mais sentido por este coque em termos de taxa de queima.

Novamente se refere o cuidado a ter na comparação de resultados s.c. T_L e c.c. T_L os quais vêm afectados por variações da reactividade do coque B, análogamente ao observado com o coque A.

2.5.1.5 - Ensaaios a 1223K e 1273K

Os ensaios a 1223K foram realizados a uma velocidade superficial de 313 mm/s equivalente em caudal mássico ou molar à velocidade superficial de 300 mm/s a 1173K e todos c.c. T_L .

A comparação dos tempos de queima do coque A a 1223K e a 1173K mostra que a 1223K a queima é mais rápida, figs. 2.6 e 2.10. Se compararmos por outro lado os gráficos para o coque B c.c. T_L a 1173K e 1223K vemos que a diferença entre tempos de queima para a mesma fracção é superior à verificada para o coque A.

Isto vem mais uma vez confirmar o maior peso da cinética na queima do coque B.

Para $T_L = 1273K$ e $U = 326 \text{ mm/s}$ (valor equivalente em caudal mássico ou molar a 300 mm/s a $1173K$) novamente se conclui da maior sensibilidade a T_L para o coque B.

Aliás as partículas de coque A de $d_{ni} = 1,1 \text{ mm}$ praticamente não apresentam redução de $t_{0,5}$ com aumento de T_L . Em princípio será este o tamanho (dos 4 empregues) mais sensível a variações de T_L já que a cinética começa a ser importante para partículas abaixo de 1 mm , Ross (1979). As partículas de $d_{ni} = 3,1 \text{ mm}$ do coque A comportam-se de maneira oposta. Estão na gama de tamanhos em que a difusão é preponderante pelo que não deveriam apresentar grandes alterações de t_f com T_L . Porém o coque A é o que apresenta maior tendência à fractura como adiante se demonstrará. Durante a realização dos ensaios podia-se ouvir facilmente um crepitar que acompanhava a entrada das cargas do A no leito o qual podia ser associado à fractura quase instantânea das partículas. Este crepitar era mais intenso a temperaturas do leito mais elevadas e para as partículas de maior tamanho, o que confirma os trabalhos no domínio da fractura das partículas no leito,

Então as partículas de coque A, de maiores dimensões, tenderiam a fracturar mais passando as cargas a serem constituídas por grande número de pequenas partículas. As dimensões das partículas resultantes da fractura inicial "colocam-nas" rapidamente em zona ($< 1 \text{ mm}$) em que a cinética comanda a reacção. Daí a maior sensibilidade das cargas de partículas de $d_{ni} = 3,1 \text{ mm}$ a T_L .

Isto também acontece, mas em menor grau, para o coque B.

O coque A apresentava grandes perdas por elutriação sendo por vezes difícil obterem-se recuperações de carbono iguais ou superiores a 85% e isto poderá estar associado à maior fragilidade deste coque.

2.5.2 - Análise de valores instantâneos

2.5.2.1 - Evolução de $1/K$ durante a queima de uma carga

De acordo com o exposto na secção 2.3.1 através do registo de valores da concentração de CO_2 nos gases da combustão e recorrendo à teoria de 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, isto é, com o tempo.

Teóricamente $1/K$ para uma partícula é definida por

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c}$$

conforme referido na reacção 2.2 equação 2.19. Ao serem traçados gráficos dos resultados experimentais $1/K$ vs. d é lícido esperar-se uma dependência linear cujo declive permita obter o Sh e da ordenada na origem o k_c e consequentemente a temperatura instantânea média das partículas da carga.

ϕ e ψ dependem do modelo de queima considerada, secção 2.2., e são ambos positivos.

Para representarmos $1/K$ vs. d foram escolhidas cargas de 3,5 g de coque. Enquanto que cargas maiores afectariam T_L , dada a quantidade de calor libertado na queima, e cargas mais pequenas apresentam queimas bastante rápidas quando comparadas com as oscilações de T_L , cargas da ordem dos 3,5 g têm um comportamento mais equilibrado.

2.5.2.2 - Ensaaios a 1173K

Na fig. 2.14 apresentam-se resultados obtidos para o coque A a 1173K c.c. T_L .

Para $d_{ni}=1,1$ mm vemos uma descida inicial de $1/K$ mas além dos 50% a resistência global aumenta com a redução do tamanho. Para os 3 tamanhos restantes os pontos experimentais de $1/K$ vs d apresentam declive negativo o que teóricamente é impossível.

Para o coque B a 1173K c.c. T_L , fig. 2.15 verifica-se uma descida inicial de $1/K$ com a redução de tamanho mas passada a queima de 1/2 carga a resistência volta a subir.

Este comportamento inesperado verificado para os 2 coques é o resultado da interação de vários fenómenos.

Em primeiro lugar uma dada carga que é lançada no leito à qual se atribui um certo tamanho médio é constituída por várias fracções de partículas com diferentes tamanhos, como se pode ver da tabela 2.1, o que normalmente significa mais partículas do que se supõe à partida.

Se há várias fracções com tamanhos diferentes, as partículas vão queimar a diferentes velocidades já que a razão área/volume é menor para as partículas mais pequenas. A partir de determinada altura parte das fracções constituintes da carga começam a desaparecer (foram consumidas) diminuindo o número de partículas existentes no leito.

Na determinação de $1/K$ este efeito não é levado em conta, considera-se que cada carga é composta apenas por N_c partículas com o mesmo tamanho. Num dado instante de tempo t_f podemos ver da eq. 2.26

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

que a imprecisão de N_c leva à obtenção de um valor de d não representativo o qual vai por sua vez afectar $1/K$ que se obtém da eq. 2.22.

$$k' = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U}$$

O "excesso" de partículas no início da queima devido à distribuição de tamanhos não estando a ser contabilizado nos cálculos leva um aumento da taxa de queima que se vai reflectir em valores mais baixos para $1/K$. No final da queima existe "falta" de partículas o que vem contabilizando como um aumento de $1/K$, embora a sua importância seja diminuta.

O segundo fenómeno a tomar em consideração é a variação da temperatura das partículas.

No início da queima em ar dá-se uma rápida subida da temperatura das partículas o que se observa experimentalmente; alguns segundos (5 a 6s) após a introdução de uma carga no leito as partículas aparecem mais brilhantes que o leito.

Esta diferença de temperatura entre partículas e leito resulta de haver reacção exotérmica junto à superfície das partículas. Esta elevação $T_p - T_L$ é variável ao longo de um ensaio de queima em consequência de dois efeitos opostos. No começo da queima a área total para a queima é máxima, a taxa de queima global é em consequência máxima e a concentração de O_2 livre mínima, impedindo assim que a taxa de queima atinja valores elevados correspondentes a maior

área disponível. As relativamente baixas concentrações de O_2 livre no leito actuam como travão da reacção não aquecendo tanto as partículas como seria de esperar. Em contrapartida, para além de 50% de queima já o número de partículas a queimar é mais reduzido (não esquecer a distribuição de tamanhos) há mais O_2 disponível e as partículas queimam com maior velocidade, apesar da área total para a queima ser mais baixa, e logicamente aquecem mais.

Há no entanto outro aspecto considerável que "funciona" no mesmo sentido da área global. No início da queima quando as partículas são suficientemente grandes ($>1\text{mm}$) a oxidação do CO dá-se junto à superfície das partículas mas com a redução do tamanho vai-se afastando a zona de oxidação do CO, Ross (1979), passando as partículas a queimar a temperaturas mais próximas da do leito.

No computo geral a influência da concentração de O_2 livre no leito supera os efeitos da área total disponível para a queima e da posição relativamente às partículas da zona de oxidação do CO. A observação visual das partículas que vinham à superfície do leito durante um ensaio de queima permitiu constatar tal fenómeno; na parte final da queima (entre 50 e 75% da queima), as partículas estão mais quentes do que na parte inicial.

Um outro fenómeno a considerar é a quebra das partículas constituintes da carga logo após a sua introdução no leito ou mesmo no decorrer da queima. Isto não é mais de que uma variante do problema da distribuição de tamanhos mas sob uma forma mais acentuada.

Finalmente a forma das partículas também vai influenciar os resultados experimentais de $1/K$ vs d .

A análise detalhada da importância relativa destes quatro factores será apresentada em detalhe nos Cap. 3 (os três primeiros factores) e Cap. 5 (forma das partículas). Aqui apenas se pretendeu levantar o problema passando-se a uma análise dos resultados experimentais que obtivemos por forma a se colectarem dados cinéticos e difusivos relativos à queima dos coques A e B.

Para se recorrer às relações experimentais obtidas para $1/K$ ver figs 2.14 e 2.15, com o fim de se obter valores de Sh e k_c que caracterizem os fenómenos a ter lugar durante a queima é pois necessário actuar com certo cuidado.

Se observarmos os pontos apresentados naquelas figuras vemos que se considerarmos apenas os pontos relativos às condições a $1/2$

queima (representados a cheio) podemos obter uma relação $1/K$ vs. d que não contraria o postulado pela teoria. Os pontos referentes a 50% de queima parecem ser aqueles situados numa zona em que as influências perturbadoras do andamento de $1/K$ vs d são menores.

Determinaram-se então os valores instantâneos médios de $1/K$ vs. d para $1/2$ e $3/4$ de carga. Explicando melhor, tomaram-se todos os ensaios do coque A para $d_{ni} = 1,1\text{mm}$ (foram efectuados ensaios com 5 cargas diferentes) e determinou-se a média dos $1/K$ obtidos a 50 e 75% respectivamente. Procedeu-se análogamente para os restantes tamanhos, $d_{ni} = 1,55, 2,19$ e $3,1\text{mm}$.

Obtiveram-se assim as evoluções apresentadas nas figs. 2.16 e 2.17, esta última para o coque B. Em ambos os casos foram considerados apenas ensaios c.c.T_L.

Na tabela 2.2 apresenta-se o quadro de resultados obtidos por esta técnica.

Os valores referentes a 75% de queima embora apresentados nas figs 2.16 e 2.17 não foram posteriormente empregues na obtenção do resultados. Além de 75% de queima os valores obtidos são muito sensíveis a erros experimentais (através de f -fracção queimada) e bastante afectados pelas perdas por elutriação. Estas perdas por elutriação são tão importantes para as partículas mais pequenas (d_i baixo) como para as de maior d_i dado que estas são mais frágeis e portanto queimam mais (o que vem a dar no mesmo).

Tanto a elutriação elevada como a incerteza experimental (na definição de f) são responsáveis pelos elevados valores de $1/K$ obtidos no final da queima.

Da comparação dos Sh obtidos vemos que estes se aproximam dos resultados dados pela equação 2.32 proposta por La Nauze e Jung (1982) e dos valores obtidos por Ross (1979) e Turnbull (1983) principalmente se adoptarmos o modelo II (combustão directa e completa à superfície), tabela 2.2.

O modelo III, combustão directa e incompleta à superfície tem poucas probabilidades de ser importante. Por um lado só para partículas abaixo de 1mm é que a oxidação de CO se dá a distâncias elevadas da partícula. Por outro lado a areia constituinte do leito contém uma percentagem de óxido de ferro que é sabido, Hofer et al. (1969), ser um catalisador bastante efectivo para a reacção

$$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2.$$

Para o coque A a 500mm/s o $Sh=6,8$ e $3,4$ consoante o modelo adoptado, II ou III.

Já vimos que o coque A é mais dependente da difusão do que da cinética. A 500mm/s a fluidização é mais violenta, as bolhas são maiores ver tabela 1.6. Uma linha de argumentação possível seria que a camada de fase densa imediatamente envolvente de uma partícula sofre tanto mais perturbações exteriores quanto maior é a velocidade superficial. A passagem das bolhas perto da partícula poderá mesmo ocasionar mudanças bruscas nos perfis de concentração das experiências químicas o que incrementa a difusão. Sendo o coque A primordialmente controlado pela difusão, uma fluidização mais intensa reflecte-se nos valores obtidos para o Sh .

Isto é uma explicação alternativa e mais realista que a que foi ultimamente proposta por La Nauze e Jung(1983) os quais consideram os valores elevados de Sh ou k_G devido ao movimento de pequenas bolsas de fase densa, isto é, de partículas inertes entre as bolhas e as partículas em combustão.

É no entanto possível que estes Sh elevados sejam o resultado da fragmentação das partículas de coque A, como adiante se verá.

Os valores da constante superficial da reacção obtida da ordenada na origem são para o coque A superiores aos obtidos da eq. de Field et al. para $T_p=T_L=1173K$. Faz sentido já que as partículas estão mais quentes que o leito, segundo os resultados da tabela 2.2 e segundo a observação visual dos ensaios.

Para o coque B os valores experimentais obtidos para k_c são muito próximos (e mesmo coincidentes) com o valor teórico para $T_p=1173K$. A observação visual contradiz os resultados dos cálculos. As partículas do coque B são facilmente detectáveis à superfície do leito embora brilhem menos que as do coque A e "desaparecem" para uma fracção queimada menor; queimam a temperatura superior à do leito embora a valores mais baixos que A.

Field et al. (1967) argumentam que a sua equação satisfaz a menos de um factor de 2 os dados cinéticos de uma grande variedade de carvões e nesta óptica os dados colhidos para o coque B são bastante aceitáveis.

2.5.2.3 - Influência do controlo rigoroso de T_L sobre $1/K$

Para os ensaios a 1173K s.c. T_L também se determinaram os valores instantâneos médios de $1/K$ vs. d a 50% de queima, figs. 2.18 e 2.19.

O coque A não parece muito afectado pelas flutuações de T_L , a comparação das tabelas 2.2 e 2.3 apresenta resultados análogos. Para o coque B os pontos de $1/2$ carga seguem um andamento normal que não permite a obtenção de quaisquer resultados.

Pode-se constatar a importância das variações de T_L o que reforça a ideia da maior dependência deste coque do controlo cinético. A comparação das figs. 2.17 e 2.19 demonstra mais uma vez a importância que pode ter uma técnica mais apurada no controlo da temperatura do leito quando se queimam combustíveis pouco reativos.

2.5.2.4 - Ensaio a 1223K e 1273K

Da evolução de $1/K$ durante a queima de cargas de 3,5g de coque a 1223K vemos que A e B têm comportamento idêntico ao verificado a $T_L = 1173K$, fig. 2.20, embora relativamente a B se note uma menor queda inicial de $1/K$.

A fig. 2.21 apresenta os valores médios instantâneos para $1/2$ e $3/4$ de carga consumida e da tabela 2.4 vemos os valores para Sh e k_c obtidos naqueles ensaios. O Sh para o coque A é bastante próximo dos obtidos da equação de La Nauze e Jung (1982).

Dos valores da constante superficial reacção obtemos $T_p = (1223 + 107)K$ e $T_p = (1223 + 51)K$ para os coques A e B.

A $T_L = 1273K$ a evolução de $1/K$ para cargas de coque A segue o andamento obtido para as outras temperaturas, fig. 2.22.

O coque B apresenta agora um andamento mais concordante com a teoria. Desenvolvendo-se a queima mais rapidamente era de esperar uma diminuição da elutriação e na verdade com o aumento de T_L verificou-se uma melhoria na percentagem do carbono recuperado para os dois coques. No final da queima a subida de $1/K$ não

é tão acentuada como anteriormente.

A tabela 2.4 também apresenta os valores obtidos para Sh e k_c a partir da análise dos valores médios instantâneos a $T_L = 1273K$. Estes estão representados na fig. 2.23.

Para terminar a análise de valores instantâneos chama-se a atenção do leitor para a tabela 2.5. Esta apresenta vários ensaios dos coques A e B valores de $1/K$ relativos à fracção queimada de 85% e o respectivo valor de recuperação de carbono. Conclui-se que quando as recuperações de carbono são mais baixas, o que pode significar ou mais elutriação ou maior erro experimental no cálculo de f , maiores são os valores (ou a subida) obtidos para $1/K$ a 85% de queima.

2.5.3 - Análise integral

A equação 2.34 é a base para a análise integral de tempos de queima do todo ou de fracção da carga, o que aliás já foi referido em 2.3.2 .

A representação gráfica de t_f vs. m_c para cada d_i dá linhas rectas, como vimos anteriormente. Do declive tiramos o factor de renovação do volume de uma bolha X . Os valores da ordenada na origem $t_f(0)$ correspondem aproximadamente aos tempos (fraccionais) de queima de partículas isoladas no leito.

$$t_f(0) = \frac{\phi \rho_c [1 - (1-f)^{2/3}] d_i^2}{96 Sh D_G c_o} + \frac{\psi \rho_c [1 - (1-f)^{1/3}] d_i}{48 k_c c_o} \quad (2.36)$$

Gráficos de $t_f(0)/d_i$ vs d_i deverão dar novamente linhas rectas de cujo declive podemos obter o Sh e da ordenada na origem k_c .

$$\frac{t_f(0)}{d_i} = \frac{\phi \rho_c [1 - (1-f)^{2/3}] d_i}{96 Sh D_G c_o} + \frac{\psi \rho_c [1 - (1-f)^{1/3}]}{48 k_c c_o} \quad (2.37)$$

Na fig. 2.24 apresentam-se gráficos de $t_{0,5}(0)/d_i$ vs d_i , $t_{0,75}(0)/d_i$ vs d_i e $t_{0,85}(0)/d_i$ vs d_i para os coques A e B a $T_L = 1173K$ e $U = 300 \text{ mm/s}$.

O emprego de $t_{0,5}(o)/d_i$ poderia parecer à primeira vista prometedora pela pequena redução de diâmetro que as partículas sofrem até 1/2 queima, o que significa uma temperatura das partículas aproximadamente constante (principalmente para ensaios c. c. T_L). Mas os valores obtidos para o Sh são absurdos, principalmente para o coque A onde se chegou a obter um valor superior a 100. Na tabela 2.6 apresentam-se os valores de Sh e k_c (e T_p) obtidos dos gráficos $t_f(o)/d_i$ vs d_i . Dos valores $t_{0,85}(o)/d_i$ vs d_i obtêm-se valores de Sh mais consentâneos com os determinados na análise instantânea de 1/2 carga. Esta aparente contradição quanto à utilidade relativa de $t_{0,5}(o)/d_i$ e $t_{0,85}(o)/d_i$ pode ser explicada pela influência da fractura da carga e seus efeitos sobre os tempos de queima das fracções iniciais. No entanto a explicação detalhada dos efeitos da fractura terá que ser adiada até ao Cap.

3 altura em que analizaremos a fractura das partículas durante a queima.

No momento apenas podemos afirmar que a análise integral é preterida relativamente à análise de valores instantâneos.

2.6 - A temperatura das partículas

Até aqui temos referido os valores obtidos para T_p nas diversas condições ensaiadas por recurso à eq. de Field et al. (1967) sem discutirmos as implicações de tais valores de T_p .

Mesmo os valores mais elevados obtidos para T_p são inferiores aos valores medidos por vários investigadores, Basu (1977), Ross (1979) e Chakraborty e Howard (1980). Chakraborty e Howard (1980) queimaram partículas às quais era aplicado um termopar e afirmam que as temperaturas das partículas de carbono em leitos pouco profundos de 1023 a 1273K vão de 15 a 215K acima de T_L . Esta técnica é bastante discutível porque obriga ao emprego de partículas relativamente grandes (da ordem dos 10mm) para se poder fixar o termopar. As partículas perdem a completa liberdade de movimentos ao ficarem presas pelo termopar. Isto falseia os resultados dado que na maior parte dos casos pretende-se conhecer a temperatura das partículas entre 1 e 5mm que se movem livremente no leito.

Yates e Walker (1978) com ensaios de fusão de anéis metálicos no interior de briquettes de antracite obtiveram T_p 100 a 140K

acima de T_L quando esta tomava valores entre 1130 e 1173K, para partículas da ordem dos 2,5mm de diâmetro, e concluíam que as partículas ficavam mais quentes à medida que d decrescia.

Esta última aproximação é confirmada pelas nossas observações visuais das partículas à superfície do leito, ver secção 2.5.2.2.

Roscoe et al. (1980) mediram temperaturas de partículas de coque em leito fluidizado, por meio de fotografias, e encontraram valores de 130 a 160K acima de T_L . Garantem uma variação de $T_L \pm 15K$ o que é superior à gama por nós conseguida com adição de areia fria.

Ross (1970) e Ross et al. (1981) também recorreram à técnica fotográfica para a determinação de T_p e concluem que para $T_L = 1173K$, T_p é-lhe superior de 150 a 200K.

No entanto Zabrodsky e Parma (1975) fizeram estimativas da temperatura de partículas a queimar em leito fluidizado baseadas no modelo de Avedesian e Davidson (1973). Afirmam que possivelmente a hipótese da temperatura das partículas que estão à superfície do leito ser inferior ou análoga à temperatura das que estão a queimar no interior do leito está errada. Tal hipótese era o fundamento dos métodos ópticos de medição de T_p . Segundo Zabrodsky e Parma as perdas por radiação das partículas à superfície do leito parecem ser inferiores às perdas por condução quando as mesmas estão no interior do leito. Tal possibilidade, a ser verdadeira, poderá mesmo levar a um sobreaquecimento das partículas quando vêm à superfície pelo que os métodos ópticos darão valores de T_p superiores aos correspondentes à maioria das partículas que estão a queimar no interior do leito.

Outra explicação para as menores temperaturas de queima obtidas neste trabalho será a menor reactividade dos coques aqui empregues.

Finalmente, a ausência de um controle rigoroso de T_L poderá justificar valores mais altos para T_p .

Como já aqui foi dito ao se introduzir uma carga no leito, T_L aumenta devido à exotermicidade da reacção, a menos que se aplique um meio drástico de redução de T_L . Tal não acontecendo a carga passa a queimar a uma nova temperatura do leito $T_L = T_L + \Delta T_L$.

A temperatura mais elevada a queima processa-se ainda mais depressa e maior é a taxa de libertação de calor, função exponencial de T_p . Maior passará a ser a diferença entre T_p e T_L visto a transferência de calor entre a partícula e o leito ser apenas função linear da temperatura. Isto verifica-se para o coque B em que a cinética têm maior importância não sendo importante nos coques em que a combustão é dependente de difusão como o coque A.

A fig. 2.25 apresenta precisamente $T_p - T_L$ vs T_L para os ensaios efectuados. T_p é o valor determinado da análise instantânea a 1/2 carga.

Enquanto que para o coque A, menos dependente da cinética, esta diferença é praticamente a mesma para as três temperaturas do leito empregues, para o coque B $T_p - T_L$ vai aumentando com o aumento de T_L .

2.7 - Conclusão

Este capítulo descreve uma abordagem clássica da queima de coque em leito fluidizado tal como apresentado por outros autores, Avedesian e Davidson (1973), Basu et al. (1975), Basu (1977), Chakraborty e Howard (1978) e Ross (1979) entre outros, e cronologicamente representa a atitude inicial do presente trabalho em que se procurou referir os trabalhos doutros autores, mas com coques obtidos de carvões nacionais.

Se por um lado as constatações experimentais confirmam as conclusões daqueles autores, questões há que nos levaram à detecção de anomalias acentuadas e que nos conduziram posteriormente ao estudo dos efeitos da fragmentação da forma das partículas na queima de cargas isoladas.

Tais foram as ideias base para os capítulos seguintes.

Resumindo a discussão dos resultados podemos afirmar que:

i) As flutuações da temperatura do leito são suficientes para afectar a reprodutibilidade dos resultados do coque B em que a cinética é o factor mais importante no controle da reacção.

A adição de areia fria, idêntica à constituinte do leito, durante a realização dos ensaios por forma a se controlar T_L dentro de limites apertados foi a técnica primordial na obtenção de

resultados experimentais coerentes para o coque B.

ii) O emprego de uma técnica de controle rigoroso de T_L , por adição de areia, poderá justificar a obtenção neste trabalho de temperaturas de partículas inferiores às obtidas por outras equipas de investigação.

iii) Na gama de temperaturas utilizadas (1173, 1223 e 1273K) e para os coques A e B a cinética e a difusão do O_2 na fase densa envolvente das partículas competem para o controlo da reacção. As menores reduções nos tempos de queima do coque A com o aumento de T_L principalmente para partículas $d_{ni}=1,1\text{mm}$ permitem-nos concluir da maior importância do controlo difusional para este coque. O comportamento do coque B face às flutuações de T_L nos ensaios s.c. T_L e a diminuição dos tempos de queima com o aumento de T_L permitem-nos concluir ser este coque mais dependente do controlo cinético. A importância da cinética para o coque B vai diminuindo com o aumento de T_L .

iv) A evolução de $1/K$ durante a queima depende da temperatura a que queimam as partículas (e logicamente de T_L) e da natureza do coque. Apesar da evolução pouco ortodoxa de $1/K$ vs. d obtido dos ensaios experimentais é possível, recorrendo a valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d a $1/2$ queima, obter dados cinéticos e difusionais concordantes com os obtidos por outras equipas de investigação.

Põe-se a questão de se saber se os factores que vão afectar a evolução da resistência global da reacção ($1/K$) durante a queima afectam substancialmente os valores cinéticos e difusionais obtidos com os valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d . A verificar-se isto neste trabalho, deverá por-se em questão algumas das conclusões deste capítulo. Atendendo à concordância dos resultados experimentais que obtivemos com os de outros investigadores também algumas das suas conclusões terão de ser postas em causa. Este aspecto só poderá ser esclarecido no próximo capítulo.

v) O método integral não é recomendável para a obtenção de valores experimentais de Sh e k_c enquanto não se definir a importância da fractura das partículas. No entanto, o emprego de tempos de queima de fracções da carga inicial permite uma maior precisão na

obtenção do coeficiente X , embora até ao momento desconheçamos quais os possíveis efeitos que a fractura poderá ter sobre os valores de X obtidos da experimentação.

Capítulo Três

3 - Alguns aspectos da determinação de dados cinéticos e difusionais para a queima em leito fluidizado

3.1 - Introdução

No capítulo anterior foi referido que os coques A e B inicialmente utilizados nos estudos de tempos de queima deram sinais de aumento de reactividade após armazenamento durante vários meses. Este aumento de reactividade foi detectado como um abaixamento significativo dos tempos de queima. Neste capítulo começamos por analisar os factores que provocam tal aumento de reactividade.

Já que a melhoria de reactividade verificada nos coques A e B entre os ensaios s.c.T_L e os ensaios c.c.T_L poderá ter levantado dúvidas acerca do valor do controle rigoroso sobre o comportamento em combustão dos coques este assunto é novamente retomado. Para isso efectuamos uma 3^a série de ensaios de queima s.c.T_L e c.c.T_L com estes dois coques e realizamos também ensaios de queima s.c.T_L e c.c.T_L para o coque D. Efectuaram-se todos os ensaios num período de tempo suficientemente pequeno (duas semanas) por forma a se evitarem quaisquer aumentos de reactividade dos coques.

A reactividade intrínseca dos coques é levada em consideração na análise dos resultados experimentais, mas verifica-se a pouca aplicabilidade das equações disponíveis para a constante intrínseca da reacção química.

Descrevem-se ensaios de queima realizados com o coque D em misturas de N₂ e ar por forma a detectar melhor os parâmetros que afectam a evolução $1/K$ vs. d . Destes ensaios obtiveram-se dados que permitem concluir que muito provavelmente $Sh=1$ para as partículas de coque.

O desenvolvimento de uma teoria referente à fractura das partículas de uma carga permite, por análise dos resultados experimentais, acompanhar a evolução da fragmentação durante a queima. Poderemos então interpretar alguns dos factores que afectam $1/K$, detectados no Cap. 2, à luz da fractura das partículas.

Finalmente, descreve-se uma tentativa para determinar a ordem global da reacção para a queima do coque D já que para este a cinética tem maior peso e poderá afectar globalmente a reacção.

3.2 - O aumento da reactividade dos coques A e B

O intervalo de tempo que medeia entre a realização dos ensaios s.c.T_L e c.c.T_L é suficiente elevado (6 meses) para que a diferença entre os tempos de queima das duas séries de ensaios seja imputada a possíveis mudanças na estrutura do coque:

Duas alterações podem ser consideradas:

- i) Aumento da fragilidade do coque com o tempo
- ii) Aumento da porosidade como consequência da sua oxidação lenta.

Qualquer das hipóteses apresentada ocasionará um aparente aumento da reactividade do coque. Chirone et al. (1982) que estudaram o problema da fragmentação do carvão de queima em leito fluidizado concluíram que a fractura das partículas é mais intensa para temperaturas de leito mais elevadas e para as maiores partículas. Das figs 2.2 e 2.6 referentes ao coque A, em que o aumento da reactividade é mais notável, vemos que as diferenças entre $t_{0,5}$ e $t_{0,75}$ s.c.T_L e c.c.T_L são praticamente idênticas para os 4 tamanhos de partículas o que põe de parte a primeira hipótese.

Os tempos referentes à queima de 85% da carga são por outro lado bastante diferentes. A queima de 85% da carga corresponde a uma redução de 47% do diâmetro das partículas enquanto que para $t_{0,5}$ e $t_{0,75}$ temos respectivamente 21 e 37% de redução de tamanho.

Passando as partículas a ser mais porosas é pois para a queima de uma fracção mais elevada que tal se manifesta, quando o efeito cumulativo da maior área interna da partícula começa a ser significativo.

Quando se comparam os tempos de queima do coque B entre os ensaios s.c.T_L e c.c.T_L, figs. 2.4 e 2.3, novamente t_F s.c.T_L são superiores aos correspondentes t_F c.c.T_L, excepção feita para $t_{0,5}$ e $t_{0,75}$ quando $d_{ni}=2,19$ e $3,1$ mm que são bastante próximos.

Novamente se conclui que a causa do aumento de reactividade não pode ser atribuída à quebra das partículas já que se assim fosse seria precisamente para os tamanhos maiores ($d_{ni}=2,19$ e $3,1\text{mm}$) que se verificariam diferenças nos tempos de queima pois correspondem-lhe partículas mais frágeis, Chirone et al. (1982).

O que se constata é uma queima mais rápida das partículas menores o que se explica por um aumento da porosidade como resultado da oxidação lenta do coque. As partículas maiores não parecem ter sofrido grande aumento de porosidade ou então este aumento circunscreve-se a uma camada de pequena profundidade, junto à superfície das partículas, sendo o seu efeito sobre t_f reduzido. Note-se ainda que como nas partículas maiores o controlo é mais dominantemente difusional, aumentos de porosidade são pouco importantes!

3.2.1 - Oxidação lenta

3.2.1.1 - Efeito sobre a reactividade do coque

Da análise microscópica de partículas de carvão verifica-se que a oxidação lenta das mesmas tem lugar essencialmente à superfície exterior e através das fendas microscópicas existentes nela, Van Krevelen (1961). A área exposta à oxidação é superior à área exterior das partículas.

Ainda segundo o mesmo autor a oxidação do carvão é uma reacção essencialmente superficial para partículas superiores a 1mm . Porém, se as partículas são suficientemente pequenas a distância percorrida por difusão pelos átomos de O_2 pode ser da ordem de grandeza do tamanho das partículas pelo que a área intrínseca das mesmas tem de ser tomada em consideração.

Em trabalho sobre a pré-oxidação de carvões a serem posteriormente carbonizados, Mahajam et al. (1980), mostram que o nível de adição de O_2 durante a pré-oxidação do carvão é um factor dominante no aumento da reactividade do coque que venha posteriormente a ser produzido. O incremento da reactividade do coque é atribuído ao aumento da área intrínseca facilitado pela pré-oxidação.

O caso presente é ligeiramente diferente, já que o coque foi,

após carbonização do carvão original, lentamente oxidado. No entanto em face do anteriormente exposto podemos afirmar que a ligeira oxidação dos coques A e B se vem reflectir num aumento de reactividade.

3.2.2 - Reactividade intrínseca

Durante a combustão das partículas de coque a reacção heterogênea ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$) poderá não ser restringida à área externa da partícula mas, se a porosidade do material a queimar for suficientemente elevada, o O_2 poderá penetrar na partícula antes de reagir.

Wicke (1955) divide a reacção de um sólido poroso em 3 regimes:

Regime I - A reacção é cineticamente controlada e a concentração do reagente gasoso é uniforme dentro do sólido. Toda a área intrínseca está disponível para a reacção e as partículas queimam uniformemente com tamanhos constantes e densidade decrescente.

Regime II - Tanto a cinética como a difusão intra-poros são importantes e a reacção ocorre numa pequena zona junto à superfície exterior da partícula. Tanto o tamanho como a densidade da partícula diminuem durante a reacção.

Regime III - A reacção é controlada pela transferência do reagente gasoso até à superfície da partícula. A reacção tem lugar à superfície exterior da partícula que queima a densidade constante e com redução de tamanho. Só nestas condições é que a estrutura das partículas não tem importância no progresso da reacção.

A baixas temperaturas (<900K) e para pequenas partículas, Essenhig (1981), a queima tende para o regime I.

A temperaturas elevadas a transferência de massa tanto exterior como intra-poros começa a ser importante passando a reacção a dar-se nos regimes II e III.

Em leito fluidizado a 1043K Stanmore e Jung (1983) afirmam que partículas da ordem dos milímetros queimam sob controlo combinado de difusão intra-poros e cinética, isto é, regime II.

Também Turnbull et al. (1983) apresentam idêntica conclusão e mostram que a combustão ocorre numa fina camada porosa adjacente à superfície da partícula.

No Cap. 2 vimos que da suposição que a reacção heterogênea se dava no regime III se chegava a resultados aceitáveis para T_p através do emprego da eq. proposta por Field et al. (1967).

Agora ao se constatar um aumento de reactividade das partículas, que consideramos ser motivado por um aumento da área intrínseca das mesmas, será correcto proceder-se à análise de nova série de ensaios para os coques A e B e para isso necessário se torna relacionar as taxas de combustão com a estrutura interna das partículas.

Smith e Tyler (1972) empregando a teoria da reacção de um gás dentro de um sólido poroso, tentaram separar o efeito da reactividade do combustível sobre a taxa de queima do efeito da transferência intra-poros de O_2 . Desenvolveram um método para a obtenção da expressão da constante intrínseca da reacção química a partir da expressão da constante superficial da reacção.

Smith (1978) comparando as reactividades intrínsecas de um longo conjunto de carvões e coques apresentou a seguinte expressão para a reactividade intrínseca, para a reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$

$$k_{is} = 21,13 T_p \exp [-179,4 \times 10^6 / \bar{R} T_p] \quad (3.1)$$

Turnbull (1983) baseado no método apresentado por Smith e Tyler (1972) e nos resultados experimentais de Ross (1979) modificou a expressão de Field et al. (1967) relativa à reactividade superficial numa equação definidora da constante intrínseca da reacção,

$$k_{if} = 19320 T_p^2 \exp [-298,4 \times 10^6 / \bar{R} T_p] \quad (3.2)$$

As equações já desenvolvidas para os tempos de queima (ver Cap. 2) foram-no para as constantes superficiais. Para se analisar melhor os efeitos de reactividade intrínseca convém alterar aquelas equações de modo a podermos trabalhar com as constantes intrínsecas definidas pelas equações 3.1 e 3.2.

De acordo com Stattefield (1970) podemos relacionar a constante superficial e a constante intrínseca da reacção desde que

se conheçam S_v área intrínseca da partícula (m^2/m^3), e D_e difusividade equivalente do O_2 na camada porosa superficial (m^2/s), ver Apêndice 3.1,

$$k_c = (k_i S_v D_e)^{1/2} \quad (3.3)$$

Nas tabelas 1.1 e 1.2 apresentam-se valores de S_v obtidos na altura em que se efectuou a terceira série de ensaios com os coques A e B e pensamos serem os valores de S_v representativos das características daqueles coques durante a referida 3^a série de ensaios.

3.2.3 - Resultados e discussão

3.2.3.1 - Tempo de queima em função da massa da carga

Voltamo-nos a debruçar sobre o efeito do controlo rigoroso de T_L nos tempos de queima.

Além de empregarmos os resultados de uma terceira série de ensaios para os coques A e B, carbonizamos novamente antracite do Pejão por forma a obtermos um coque muito pouco reactivo, o coque D.

Os pormenores relativos à produção deste coque estão apresentados na secção 1.5.

Na fig. 3.1 apresentamos os gráficos de t_f vs. m_c para ensaios s.c. T_L e c.c. T_L .

Vemos que para A e B a ausência de um controlo rigoroso de T_L não afecta os resultados.

Para o coque D é notável a diferença dos tempos de queima com e sem adição de areia, principalmente para $t_{0,85}$.

Na altura desses ensaios os coques A e B tinham tido tal aumento de reactividade (principalmente o B) que a cinética deixou de ser importante no controlo da reacção.

A figura é bastante esclarecedora no que respeita o coque D e prova a necessidade de se controlar com precisão T_L .

3.2.3.2 - Análise instantânea

Nas figs 3.2 e 3.3 mostram-se evoluções de $1/K$ vs. d para os coques A e B referentes a ensaios de 2^a e da 3^a série, espaçados aproximadamente de 6 meses entre si.

O coque A apresenta pequeno aumento de reactividade.

• O coque B apresenta maior aumento de reactividade sendo notável o aumento verificado para partículas de $d_{ni}=1,1\text{mm}$.

As figs 3.4 e 3.5 apresentam os valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d a 1/2 queima para as duas séries de ensaios além de valores obtidos também na 3^a série de ensaios mas com misturas contendo 5% O_2 .

O maior aumento da reactividade de B é aqui mais facilmente detectado e da fig. 3.5 conclui-se que o aumento é elevado para os menores tamanhos.

Isto justifica plenamente o argumento inicial e apresentado no Cap. 2 de que o aumento da reactividade dos coques com o tempo não pode ser imputado a um aumento de fragilidade das partículas.

Apesar do aumento da área interna das partículas vamos ver que continua a ser mais correcto admitir-se que a (reacção) combustão se dá o regime III.

Aplicando-se os mínimos quadrados aos valores médios de $1/K$ vs. d da 3^a série tanto a 21 como a 5% O_2 podemos determinar k_c , tabela 3.1. Da eq. de Field et al. (1967) vemos que para o coque A a 21% o valor obtido para T_p é 1300K enquanto que para B se chega a $T_p = 1626K$ sendo este último valor absurdo. No entanto explica-se este valor anômalo pelos diferentes aumentos de reactividade sofridos pelos vários tamanhos do coque B. Temos grosso modo coques diferentes para cada tamanho de partículas não sendo sensato tentar obter valores congruentes a partir de ensaios para o coque B.

Quanto aos ensaios do coque A a 5% obtém-se $T_p = 1276K$ valor que não coincide com as observações visuais efectuadas durante os ensaios; a 5% O_2 não se observaram quaisquer partículas a brilhar no leito, estando pois as partículas a queimar a temperatura muito próxima da do leito. A diferença entre o valor obtido para T_p e o

e o valor correcto explica-se pela fragmentação das partículas, como adiante se verá.

Seguidamente procede-se à determinação de T_p mas recorrendo à reactividade intrínseca.

O emprego de propriedades intrínsecas por forma a calcular-se k_i pela eq. 3.3 é limitado por desconhecermos a porosidade das partículas. No entanto considerando os valores de S_v obtidos, ver tabelas 1.1 e 1.2, e comparando com os tabelados por Turnbull et al. (1983), podemos admitir $\epsilon_p \approx 0,12$ como valor bastante aceitável. D_e é calculado do modo indicado por Stanmore e Jung (1983) e Smith e Tyler (1972).

Com as equações 3.1 e 3.2 chegamos a valores de T_p superiores a T_L , da ordem dos 400K, o que não faz sentido.

Por outro lado Smith (1978) ao apresentar a eq. 3.1 argumenta que aquela foi obtida por análise de carbonos cujas reactividades intrínsecas diferem até um máximo de quatro ordens de grandeza, para uma dada temperatura. Isto diz bastante da precisão daquela equação.

A eq. 3.2 foi desenvolvida por Turnbull et al. (1983) a partir da eq. de Field et al. por forma a dar resultados aceitáveis com um mínimo limitado de carbonos pelo que a sua aplicabilidade é bastante discutível, ainda mais do que a de Smith (1978).

No momento é ainda bastante difícil trabalhar-se com as propriedades intrínsecas dos carbonos. Por um lado a obtenção de S_v e ϵ_p é bastante demorada e complexa, particularmente em Portugal. Por outro lado dado o pequeno número de estudos de reactividades intrínsecas, Laurendeau (1980), ainda não foi possível obter-se para a reactividade intrínseca uma equação suficientemente precisa como foi feito por Field et al. (1967) para a reactividade superficial.

3.3 - Fragmentação de uma carga de partículas de carbono

3.3.1 - Introdução

O aumento de reactividade com o tempo dos coques queimados no leito fluidizado é, como já foi visto, explicável em termos de oxidação lenta pelo ar. Contudo, durante os ensaios de queima, a

evolução de $1/K$ para cargas individuais mostra normalmente um aumento aparente de reactividade da carga a ter lugar durante a própria queima levando a reduções iniciais de $1/K$ superiores ao esperado teoricamente, eq. 2.34. Uma das hipóteses explicativas deste fenómeno é a de que a carga de coque lançada no leito se fragmenta (ver secção 2.6.2.2), conduzindo a um aumento de área externa das partículas; este aumento de área traduz-se num aumento da taxa de queima que é interpretado pelo operador como uma diminuição da resistência à queima ($1/K$) de cada partícula. A seguir procura-se tratar quantitativamente, ainda que de modo simplificado, a influência da fragmentação sobre a taxa de combustão.

3.3.2 - Modelo de fragmentação

Considere-se uma carga de carbono de massa m_c constituída por N_c partículas de diâmetro inicial d_i .

Ao entrar no leito imagine-se que a carga se quebra instantaneamente em n fracções sendo o diâmetro inicial de cada fracção, d_{ji} , relacionado com o diâmetro inicial antes da quebra, d_i , por

$$d_{ji} = \alpha_{ji} d_i \quad (3.4)$$

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

Como no momento de introdução da massa a queima ainda não se iniciou, a massa total m_c é dado pela soma das massas das fracções m_{ji}

$$m_c = \sum_{j=1}^n m_{ji}$$

ou $\rho_c \frac{\pi d_i^3}{6} N_c = \sum_j \frac{\rho_c \pi d_{ji}^3}{6} N_j$ em que N_j é o número de partículas da fracção j e supondo-se que todas as fracções mantêm a mesma massa específica ρ_c . Como $d_{ji} = \alpha_{ji} d_i$ obtemos $N_c = \sum_j \alpha_{ji}^3 N_j$ ou

$$\sum_j \alpha_{ji}^3 \frac{N_j}{N_c} = 1 \quad (3.5)$$

Lógicamente, sendo os tamanhos das partículas constituintes das várias fracções diferentes de fracção para fracção as respectivas velocidades de queima também o são. A fracção queimada num dado

instante varia com o tamanho das partículas, $d_j = (1-f_j)^{1/3} d_{ji}$,

$$d_j = (1-f_j)^{1/3} \alpha_{ji} d_i \quad (3.5')$$

Se repetirmos a análise anterior para qualquer instante da queima

$\rho_c \frac{\pi d_s^3}{6} N_c = \sum_j \rho_c \frac{\pi d_j^3}{6} N_j$ obtemos por um raciocínio aná-
 logo

$$\sum_j f_j \alpha_{ji}^3 \frac{N_j}{N_c} = f \quad (3.5'')$$

onde d_s é o diâmetro das partículas supondo-se que não houve frag-
 tura.

Por outro lado recorrendo à eq. 2.22 a resistência global
 da reacção vem dada por

$$\frac{1}{K} = \frac{2\pi}{A_t U k'} \sum_j N_j \alpha_{ji}^2 (1-f_j)^{2/3} d_i^2 \quad (3.7)$$

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

$$\frac{1}{K_s} = \frac{2\pi}{A_t U k'} N_c d_s^2 = \frac{2\pi}{A_t U k'} N_c (1-f)^{2/3} d_i^2 \quad (3.8)$$

Comparando 3.7 e 3.8 obtemos uma relação entre o valor ob-
 tido para $1/K$ ao não se tomar em devida consideração a fragmen-
 tação das partículas e o valor real

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_s} \sum_j \frac{N_j}{N_c} d_{ji}^2 \frac{(1-f_j)^{2/3}}{(1-f)^{2/3}} \quad (3.9)$$

Para o caso particular da fragmentação ocasionar uma única frag-
 ção $f_j = f$ e da eq. 3.5 obtêm-se

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{K_s} \quad (3.9')$$

Consideremos agora a definição teórica de $1/K$, eq. 2.19,
 da qual obtemos duas relações, uma para o valor suposto e outra
 para o valor real

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

e

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c}$$

em que Sh_s e k_{cs} são os valores obtidos na suposição que a carga não se quebra e d se define como

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

$$d = d_i \frac{(1-f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \right)^{1/3}} \quad (3.10)$$

d é o diâmetro médio equivalente da carga fragmentada.

Então

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi}{Sh D_G} \frac{(1-f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \right)^{1/3}} d_i + \frac{\psi}{k_c}$$

e comparando com a definição teórica de $1/K$ obtemos duas relações

$$Sh = Sh_s \frac{(1-f)^{2/3}}{\left(\sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \right)^{1/3} \left[\sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \alpha_{ji}^2 (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (3.11)$$

e $k_c = k_{cs} \frac{(1-f)^{2/3}}{\left[\sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \alpha_{ji}^2 (1-f_j)^{2/3} \right]}$ (3.12)

Novamente, se admitirmos que se forma uma única fracção $f_j = f$ e recorrendo-se à eq. 3.5 obtém-se

$$Sh = \alpha^2 Sh_s \quad (3.11')$$

$$k_c = \alpha k_{cs} \quad (3.12')$$

Para simplicidade de desenvolvimento admitiu-se que não houve elutrição nem desaparecimento (por consumo) de nenhuma partícula até ao instante em que se queimou a fracção f .

Das equações 3.11 e 3.12 podemos tirar a igualdade

$$\sigma = \left[\frac{Sh_s k_{cs}}{Sh k_c} \right]^3 = \sum_j \frac{N_{ji}}{N_c} \quad (3.13)$$

e das eq. 3.10 e 3.13 como $d_s = (1-f)^{1/3} d_i$ obtemos

$$\sigma = (d_s/d)^3 \quad (3.13')$$

σ dá-nos 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, podemos 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 (correctos) sejam do nosso conhecimento.

Quando é conhecida a repartição da massa da carga pelas fracções resultantes da quebra

$$\gamma_{ji} = \frac{m_{ji}}{m_c} \quad (3.14)$$

e então

$$\frac{\pi d_{ji}^3}{6} \rho_c N_j = \gamma_{ji} \frac{\pi d_i^3}{6} \rho_c N_c \quad \text{o que dá}$$

$$\frac{N_j}{N_c} = \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \quad (3.15)$$

Das equações 3.5 e 3.5' e atendendo a que $\sum_j \gamma_{ji} = 1$ obtém-

-se

$$\sum_j \gamma_{ji} f_j = f \quad (3.15')$$

A eq. 3.9 virá escrita como

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_s} \left[\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} \frac{(1-f_j)^{2/3}}{(1-f)^{2/3}} \right] \quad (3.16)$$

assim como as eq. 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13

$$d = d_i \frac{(1-f)^{1/3}}{\sum_j \left(\frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} \right)^{1/3}} \quad (3.17)$$

$$\frac{Sh}{Sh_s} = \frac{(1-f)^{2/3}}{\left(\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} \right)^{1/3} \left[\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (3.18)$$

$$\frac{k_c}{k_{cs}} = \frac{(1-f)^{2/3}}{\left[\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (3.19)$$

$$e \quad \sigma = \left(\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \right) \quad (3.20)$$

Para se obter uma relação entre as fracções queimadas de dois tamanhos vamos retomar a análise da taxa de consumo de uma partícula, ver secção 2.32.

A eq. 2.27 permite-nos escrever

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

e após derivação

$$- \frac{1}{K_j} d d_j = \frac{48 c_p}{\rho_c} dt$$

e recorrendo à equação 2.19

$$- d d_j \left(\frac{\phi d_j}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c} \right) = \frac{48 c_p}{\rho_c} dt$$

Considerando que ϕ e ψ são independentes do tamanho das partículas (válido para $d > 1 \text{ mm}$, Ross (1979)), podemos integrar facilmente aquela equação

$$- \left[\frac{\phi d_j^2}{2 Sh D_G} + \frac{\psi d_j}{k_c} \right]_{d_{ji}}^{d_j} = \frac{48}{\rho_c} \int_0^{t_{fj}} c_p dt$$

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

O 2º membro é independente da fracção que estejamos a considerar, isto é

$$\frac{\phi(d_{ji}^2 - d_j^2)}{2 \text{ Sh } D_G} + \frac{\psi(d_{ji} - d_j)}{k_c} = \frac{\phi(d_{ki}^2 - d_k^2)}{2 \text{ Sh } D_G} + \frac{\psi(d_{ki} - d_k)}{k_c}$$

como $d_j = (1-f_j)^{\frac{1}{3}}$ $d_{ji} = (1-f_j)^{\frac{1}{3}} \alpha_{ji} d_i$ obtemos

$$\frac{\phi|1-(1-f_j)^{\frac{2}{3}}|\alpha_{ji}^2}{2 \text{ Sh } D_G} + \frac{\psi|1-(1-f_j)^{\frac{1}{3}}|}{k_c} =$$

$$= \frac{\phi|1-(1-f_k)^{\frac{2}{3}}|\alpha_{ki}^2}{2 \text{ Sh } D_G} + \frac{\psi|1-(1-f_k)^{\frac{1}{3}}|}{k_c} \quad (3.21)$$

a relação entre as fracções queimadas para dois tamanhos de partículas.

Recorrendo às equações 3.15, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21 e 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 conhecemos as fracções que a constituem, sendo no entanto o desenvolvimento analítico muito complexo pelo que é mais simples recorrer-se ao cálculo computacional.

3.3.3 - Caso particular. Exemplo

Podemos considerar um caso particular que simplifica grandemente as equações apresentadas e que por isso pode ser desenvolvido analiticamente.

Se consideramos uma carga que se decompõe em duas fracções, cada uma com 50% da massa total, sendo uma das fracções constituída por partículas que mantiveram a sua identidade, isto é não se quebraram $\alpha_{ji} = 1$, no instante inicial da queima $f_1 = f_2 = f = 0$ e podemos com as eq. 3.18, 3.19 e 3.20 traçar facilmente a fig. 3.6.

Da observação do gráfico da fig. 3.6 verifica-se que da fractura resulta, como é lógico, um aumento de partículas no leito $\sigma > 1$, assim como um aumento de Sh pelo que é necessário efectuam-se ensaios com coques pouco frágeis por forma a conhecer-se o seu valor correcto. Ou então é recomendável extrair resultados experimentais logo no início da queima, antes da fractura se ter dado quando a extensão da mesma ainda não for muito acentuada.

A constante da reacção obtida após fragmentação é também superior ao valor real levando a estimativas erradas para a temperatura das partículas. É bem possível que as partículas queimem a

temperaturas mais baixas que as referidas em vários trabalhos.

3.3.4 - A fragmentação dos coques A e B

Tendo sido constatados os efeitos da fragmentação das partículas sobre a obtenção de valores experimentais de k_c e Sh interessa-nos ter uma ideia de como se processa a fragmentação em função do tipo de coque. Por observação da curva C_{CO_2} vs. t para os 2 coques A e B, fig. 3.7, podemos ter uma ideia de como se fragmentam estes 2 coques.

Quando observamos para o coque A a evolução da concentração de CO_2 vemos que esta atinge rapidamente um máximo descendo seguidamente até ao final da queima. Isto verifica-se quando ou as partículas não se quebram ou quebram todas no início da queima. A primeira possibilidade tem de ser eliminada visto que por um lado o crepitar que acompanha a introdução das cargas de coque A (e só deste coque) no leito ser um indício seguro da fragmentação, e por outro lado só a existência de fractura das partículas é que pode explicar certas anomalias verificadas nos tempos de queima como foi discutido no Cap. 2. Além disso os altos valores de Sh obtidos com este coque, ver tabelas 2.2 e 2.6, só podem ser justificados por fragmentação acentuada das partículas no instante em que caem no leito.

Da análise da curva C_{CO_2} vs. t para o coque B vemos que C_{CO_2} sobe lentamente até atingir um máximo que fica além de 1/2 carga queimada, fig. 3.7. Isto parece significar uma quebra escalonada das partículas ao longo da queima.

Como conclusão e atendendo ainda aos mais altos valores de Sh e k_c obtidos para o coque A, Cap. 2, constata-se que este coque é mais frágil que o coque B além do que a sua fragmentação ocorre no momento da sua introdução no leito. Para o coque B, menos frágil, a fragmentação vai-se verificando no decorrer da queima e obtêm-se valores de Sh e k_c mais baixos.

3.3.5 - A resistência global no início da queima

Dos ensaios efectuados na 2ª série de testes e já discuti-

dos no Cap. 2 determinou-se $1/K$ no início da queima para eliminar o efeito da fractura.

Quando $X \rightarrow \infty$ a eq. 2.23 reduz-se a $\frac{c_H}{c_O} = \frac{1}{1+k'}$ enquanto que da equação 2.22 que relaciona k' com K se obtém para $d=d_i$ (início da queima)

$$\frac{1}{K} = \frac{12 m_c}{\rho_c A_t U d_i} \frac{c_O - c_{CO_2}}{c_{CO_2}} \quad (3.22)$$

após substituição de $c_H = c_O - c_{CO_2}$.

Nas figs. 3.8 a 3.10 apresentam-se os dados referentes a ensaios com cargas de 3,5g de coque. As linhas a cheio correspondem à eq. 2.19 com $\phi = \psi = 2$, k_c dado pela eq. 2.35 sugerida por Field et al. para $T_p = T_L$ e $Sh=1$.

A escolha de $Sh=1$ é adiante justificada e é próxima do valor teórico 2π .

Segundo Field et al. (1969) a equação para a constante superficial da reacção química por eles sugerida correlaciona dados que não se afastam em mais de um factor de 2 da linha definida pela equação. Supondo que aquela equação se refere ao valor médio de um intervalo cujos valores extremos diferem de 2 obtemos duas equações para as constantes superficiais de reacção limites desse intervalo. As linhas a traço interrompido das figs. 3.8 a 3.10 apresentam a eq. 2.19 para $Sh=1$ e k_c referente aos extremos do intervalo.

Os pontos de $1/K$ vs d_i referentes ao coque A caem abaixo do intervalo acima definido o que reforça a constatação da quebra instantânea das partículas no momento da sua introdução no leito.

Observa-se facilmente o aumento da fragilidade das partículas para os maiores tamanhos a 1173 e 1223K. A 1273K começa-se a verificar uma menor dependência da fragilidade com o tamanho das partículas.

Os resultados iniciais para o coque B vêm mais próximos da linha ideal o que confirma as conclusões da secção 3.3.4; menor fragilidade e quebra a ter lugar mais tarde.

Nos ensaios de queima em ar verifica-se facilmente (por observação do leito) que as partículas queimam a $T_p > T_L$ e é bem possível que a "descida" dos valores iniciais de $1/K$ seja em parte

também devido ao facto de que apesar do cuidado ao se tirarem os valores iniciais de $1/K$ as partículas já estejam a queimar acima de T_L .

A análise dos valores experimentais de $1/K$ vs. d para se determinar Sh_s e k_{cs} e daí se chegar a uma ideia do grau de fragmentação das partículas não poderá originar-se de ensaios executados no ar ou em misturas N_2 e O_2 com percentagem elevada de O_2 . Nunca se saberá ao certo a temperatura das partículas e logicamente k_c para tais casos.

Para ultrapassar este problema efectuaram-se ensaios de queima em misturas com baixos teores de O_2 com os coques A e D.

3.3.6 - Simulação numérica da queima de cargas de coque com vários graus de fraccionamento

Para concluir a análise da quebra das partículas e seus efeitos sobre os resultados experimentais foi-se simular a queima de uma carga isolada de partículas para vários graus de fraccionamento.

Admite-se que a carga fragmenta no momento da sua introdução no leito sendo conhecidos $d_{ji} = \alpha_{ji} d_i$, $\gamma_{ji} = m_{ji}/m_c$ e n número de fracções que compõem a carga.

No Apêndice 3.2 expõe-se detalhadamente a sequência de cálculos seguida na simulação.

Os resultados $1/K_s$ vs. d_s da simulação estão apresentados na fig. 3.15 para o caso de um coque com as características do coque A, para $\phi = \psi = 2$, $Sh = 1$ e $k_c = 0,15 \text{ m/s}$.

Na legenda da figura apresentam-se os graus de fraccionamento considerados em cada caso.

Não havendo fractura, linha 1, teremos $1/K$ a evoluir de acordo com a teoria. A curva 2 considera o caso em que as partículas partem todas num único tamanho, para metade do volume. Na ignorância da fractura das partículas vemos que o menor declive relativamente à linha 1 levar-nos-ia à obtenção de $Sh > 1$ enquanto que a menor ordenada na origem levar-nos-ia a $k_{cs} > 0,15 \text{ m/s}$ concluindo-se erradamente que as partículas estariam a queimar a temperaturas superiores a T_L .

A linha 3 refere-se a uma fractura mais intensa. Até 50% da carga vemos que $1/K$ vs. d é quase horizontal passando depois a aproximar-se da curva referente à ausência da fractura.

Finalmente para uma fractura mais intensa, linha 4, maior é a queda inicial de $1/K$ sendo os valores de $1/K$ sempre crescentes e aproximando-se da linha 1. Esta é a linha que cujo andamento mais se assemelha às obtidas experimentalmente para o coque A. Compare-se com as figs. 2.14, 2.20 e 2.22.

As linhas da fig. 3.15 não vão além dos 75% de queima. Já aqui foi referido o erro que aparece quando se efectuam cálculos para maiores fracções queimadas. Qualquer erro quanto ao valor dessa fracção já queimada terá a mesma ordem de grandeza da fracção por queimar levando a resultados anómalos.

3.4 - Queima em misturas com baixos teores em O_2

Como foi referido em 2.6.2.2 a variação da temperatura das partículas durante a queima em leito fluidizado era apresentada como um dos factores que levariam a valores experimentais de $1/K$ vs. d pouco ortodoxas. Por outro lado, na secção 3.3.6 (deste capítulo) refere-se a necessidade de se conhecer com precisão a temperatura das partículas de modo a se conhecer k_c correcto e daí juntamente com Sh correcto o grau de fragmentação das mesmas.

A combustão em leitos fluidizados com misturas gasosas de baixos teores de O_2 vai limitar a velocidade de queima das partículas atendendo à "falta" de oxidante que se verifica no leito. Sendo a combustão suficientemente lenta pois o teor de O_2 à entrada do leito deve ser bastante baixo (<5%) as partículas vão queimar à temperatura do leito. Assim, além de sabermos ao certo T_p , garantimos uma constância deste valor que não poderá mais entrar como factor influente nas disparidades que se venham a obter para $1/K$ vs. d .

Foram assim efectuados ensaios de queima dos coques A e D com misturas de azoto e ar para níveis de O_2 indo de 5 a 1%.

O caudal molar (ou mássico) de gás de fluidização foi sempre o mesmo em todas as condições e correspondia a $U=300\text{mm/s}$ a 1 bar e 1173K unicamente com ar.

3.4.1 - Resistência global inicial

Como teste da fragmentação das partículas determinaram-se a 1173 e 1273K valores de $1/K$ no início da queima com cargas de coque D, para seis tamanhos. Por forma a que a temperatura das partículas fosse rigorosamente idêntica à do leito a concentração de O_2 na mistura foi de 1,04%.

Os valores de $1/K$ vs. d_i estão apresentados na fig. 3.11 juntamente com as linhas referentes a $Sh=1$ e os valores de k_c obtidos com a equação de Field et al. (1967). A 1173K vê-se que os quatro menores tamanhos estão sobre a linha teórica. Os dois tamanhos maiores, possivelmente por serem mais susceptíveis de fragmentação encontram-se afastados da linha teórica no sentido de darem resistência inferiores à queima.

Aplicando-se os mínimos quadrados aos 4 pontos referentes aos menores tamanhos obtém-se $Sh=0,974$ e $k_c=0,163m/s$. A 1273K é de esperar quebra mais acentuada das partículas, Chirone et al. (1982) e $1/K$ situa-se normalmente abaixo da "teoria" sendo no entanto para os tamanhos menores o desvio relativamente pequeno.

Este gráfico leva-nos à constatação que o Sh correcto deve aproximar-se do valor teórico 2ϵ . Por esta razão é que nas figs 3.8 a 3.10 foram representadas as linhas teóricas por $Sh=1$. Tomou-se 1 por ser um número "inteiro" suficientemente perto de 2ϵ .

Também podemos concluir que para o coque D se pode aplicar a equação de Field et al., na determinação da respectiva constante superficial da reacção química. Para este coque D a fig. 3.12 apresenta evoluções da resistência global da reacção durante a queima para duas temperaturas do leito, várias diluições de O_2 e vários tamanhos de partículas. As linhas apresentadas referem-se à eq. 2.19 com $\phi = \psi = 2$, $Sh=1,0$ e k_c para $T_p=1173K$ e 1273K obtidos da eq. de Field et al.

Ensaio referidos por D_2 , D_7 , D_8 e D_9 na legenda da figura mostram que $1/K$ está inicialmente próximo da linha teórica, depois cai consideravelmente como resultado da fragmentação e após uma estabilização momentânea sobe aproximando-se da linha teórica o que corresponde aos pequenos fragmentos terem ardido completamente.

O ensaio D_5 para a queima em ar a $T_L=1173K$ mostra o efeito da temperatura das partículas, promovendo uma translação da "linha"

experimental. D_3, D_4, D_6 e D_{10} para $T_L = 1273K$ mostram uma variação mais suave de $1/K$ com d e são para as partículas mais pequenas é que a teoria e a experiência coincidem.

O comportamento do coque D pode ser explicado recorrendo-se à fragmentação das partículas. Referindo novamente o trabalho de Chirone et al. (1982) a quebra das partículas é mais intensa para os maiores tamanhos e maiores temperaturas do leito. Isto explica porque para os menores tamanhos se verifica melhor acordo entre teoria e prática.

A 1173K as partículas mantêm a sua identidade durante mais tempo, os valores de $1/K$ aproximam-se bastante da teoria no início e como resultados da posterior fragmentação caem. A 1273K as partículas quebram mais cedo e os valores de $1/K$ iniciais estão já abaixo da teoria, principalmente para as partículas maiores.

A ideia da fragmentação escalonada das partículas é novamente suportada pela forma das curvas C_{CO_2} vs. t bastante semelhante às obtidas para o coque B.

3.4.2 - Evolução da fragmentação do coque D

Para quantificar o tipo de fractura que sofrem as partículas do coque D obtiveram-se correlações dos valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d , para ensaios efectuados com alimentação a 6,1% O_2 , a 12,5, 25, 27,5, 50 e 62,5% de queima. Das equações resultantes das correlações dos dados experimentais de $1/K$ vs. d obtiveram-se Sh_s e k_{cs} , para as várias fracções consideradas, ver tabela 3.2.

Quanto aos valores correctos para Sh e k_c , tomou-se para o primeiro o valor 1 em face do demonstrado pela fig. 3.11 e pela exposição da secção 3.4.1.

Quanto a k_c , embora a equação de Field et al. satisfaça os resultados obtidos para o coque D, ver novamente a fig. 3.12; na ausência de fractura o valor de 0,158m/s então obtido a 1173K foi substituído por 0,13m/s. Este último foi tomado nos cálculos que se seguem como o valor correcto de k_c para o coque D a 1173K. A justificação desta escolha aparece quando se verifica na tabela 3.2 que k_{cs} vem nalguns casos inferior a 0,158m/s o que como já vimos na secção 3.3.3 e fig. 3.6 é impossível.

Como o que se pretende não é uma ideia absoluta sobre a fracção das partículas de coque D mas antes o conhecimento da evolução

da fractura durante a queima assim como testar a aplicabilidade prática do modelo de fragmentação aqui desenvolvido aquela alteração no valor correcto admitido para k_c justifica-se.

Com as eqs. 3.10.

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

e 3.13

$$\sigma = \left(\frac{Sh_s k_c}{Sh k_{is}}\right)^3 = \sum_j \frac{N_j}{N_c}$$

que combinadas levam à seguinte relação

$$\frac{\bar{d}}{d_i} = \frac{(1-f)^{1/3}}{\sigma^{1/3}} \quad (3.23)$$

e por recurso à tabela 3.2 tiramos imediatamente as evoluções de $1/\sigma$ e d/d_i apresentadas na fig. 3.13 e na tabela 3.2.

Note-se que d/d_i e $1/\sigma$ assim como d_s/d_i são independentes do número de fracções em que a carga se fragmenta.

De σ verifica-se que o número de partículas aproximadamente triplo do inicial durante a 1ª metade da queima, aumenta repentinamente a 50% de queima parecendo depois estabilizar. Não se obtiveram dados além de 62,5% já que a partir daí se verifica nos dados experimentais uma subida de $1/K$ com f . O número de partículas começa a diminuir e o desenvolvimento teórico apresentado em 3.4 deixa de ser aplicável. Nesse desenvolvimento teórico supõe-se que o nº de partículas não diminui nem por consumo nem por elutriação até à fracção queimada f que estamos a considerar.

A diferença entre o diâmetro suposto d_s e o diâmetro médio equivalente $\bar{d}$ é notável sendo o último metade do primeiro a 62,5% de queima.

Os valores de k_{cs} variam muito pouco em contraste com os obtidos para Sh_s , fig 3.14. Na verdade os valores obtidos para as temperaturas das partículas quando não se leva em conta a sua fragmentação são bastante próximos (150K acima segundo Ross (1979)) de T_L sugerindo que a fractura afecta mais os valores obtidos para a transferência de massa que para a cinética.

As figs 3.13 e 3.14 confirmam, mais uma vez, que este coque tem uma fragmentação inicial pouco acentuada e que se vai processando no decorrer da combustão das partículas.

3.4.3 - Algumas considerações aos resultados do Capítulo 2 face à fragmentação das partículas

Vejamos à luz dos novos conhecimentos as evoluções de $1/K$ vs. d obtidos para os coques A e B nos ensaios referidos e analisados no Cap. 2.

É interessante comparar as evoluções de $1/K$ vs. d então obtidas para os dois coques com o aumento de T_L . O coque A apresenta sempre a mesma evolução, $1/K$ aumentando com a redução de d qualquer que seja T_L . Isto só pode ser explicado pelo tipo de fragmentação das partículas, como já foi demonstrado. Principalmente pela simulação referida na secção 3.3.6.

O coque B que a 1173K apresenta uma evolução de $1/K$ vs. d em forma de U vai-se "corrigindo", passando a "responder" segundo a teoria a $T_L=1273K$. Apesar do aumento da temperatura incrementar a fractura das partículas, Chirone et al. (1983), este coque é menos frágil e tem uma fractura escalonada durante a queima. A temperaturas de leito mais elevadas queima mais depressa e atinge menores tamanhos (por consumo do carbono) antes de partir. Como as partículas mais pequenas são menos susceptíveis de quebrar podemos dizer que a $T_L=1273K$ o coque B está num regime de queima ideal. Queima tão depressa que consegue evitar a quebra. Sendo a queima mais rápida menores serão as perdas por elutriação o que explica a subida mais suave de $1/K$ no final da queima.

Do coque B obtemos valores para o Sh sistematicamente inferiores aos obtidos com o coque A e a diferença acentua-se com o aumento de T_L , ver tabelas 2.2 e 2.4. Consoante aumenta T_L , aumenta a fractura das partículas do coque A e isto resulta num aumento da diferença entre os valores obtidos para o Sh .

Os valores de Sh obtidos daqueles ensaios apresentados no Capítulo 2, e principalmente para o coque A, vêm pois falseados pela fractura das partículas. Isto levanta certas dúvidas quanto à coincidência dos valores de Sh obtidos para o coque A a 1173K com

os valores apresentados por Ross (1979) e os valores determinados pela correlação apresentada por La Nanze e Jung (1982). Possivelmente aqueles trabalhos também foram afectados pela fractura das partículas.

Analisemos agora os resultados da análise integral. A aparente contradição entre os resultados obtidos com $t_{0,5}(o)/d_i$ e $t_{0,85}(o)/d_i$ referida na secção 2.6.3 poderá agora ser explicada.

$t_{0,5}$ é bastante afectado pela fractura das partículas sendo significativamente inferior ao da queima sem fragmentação. Para $t_{0,85}$ uma parte significativa da queima tem lugar quando as partículas mais pequenas (resultantes da quebra) ou já foram totalmente consumidas ou foram consumidas e elutriadas. Por isso o número de partículas a queimar vai-se aproximando do valor inicial, além do que as partículas remanescentes são tanto as que não quebraram como as que tiveram menor redução de tamanho. Então $t_{0,85}$ aproxima-se do valor que seria obtido na ausência de fragmentação vindo daí a obtenção de valores de Sh e k_c mais aceitáveis quando comparados com os resultados obtidos da análise instantânea.

A análise integral enferma porém do mesmo mal que a análise instantânea. A fragmentação das partículas vem afectar a exatidão daqueles valores e as críticas formuladas para a análise instantânea são aqui igualmente válidas.

3.5 - Ordem global da reacção

Quando do desenvolvimento da expressão do tempo de queima de uma carga de partículas a queimar em leito fluidizado admite-se que o O_2 é consumido na fase densa por uma reacção de 1ª ordem em c_p , secção 2.3.

Isto é

$$R_O = 2\pi d^2 K c_p$$

Os ensaios experimentais até agora desenvolvidos foram executados com carbonos suficientemente reactivos para que a cinética da reacção heterogénea tivesse pouca ou nenhuma importância no controlo do processo.

Neste trabalho foca-se pela primeira vez a influência que flutuações da temperatura do leito podem vir a ter no desenrolar da queima de carbonos pouco reactivos. Sendo maior o peso da cinética sobre o controlo da reacção e se a reacção heterogénea não for de primeira ordem será possível que a ordem global da reacção venha afectada, isto é

$$R_o = 2\pi d^2 K c_p^n \quad (3.24)$$

Aquela equação pode ser escrita como

$$\frac{c_p^{1-n}}{K} = \frac{2\pi d^2 c_p}{R_o} = \frac{1}{K_{exp}}$$

O 2º membro que até ao presente (para $n=1$) se referia por $1/K$, e que pode ser facilmente calculado pelos registos C_{CO_2} vs. t , passa a ser designado por $1/K_{exp}$. Pretende-se agora determinar n e $1/K$.

Aplicando $\ln$ à eq. anterior

$$\ln \left(\frac{1}{K_{exp}} \right) = \ln \left(\frac{1}{K} \right) + (1-n) \ln c_p \quad (3.25)$$

Como $\ln c_p < 0$ podemos aplicar módulos para obtermos uma expressão de mais fácil representação gráfica.

$$\left| \ln \left(\frac{1}{K_{exp}} \right) \right| = \left| \ln \left(\frac{1}{K} \right) \right| + (n-1) \left| \ln c_p \right| \quad (3.26)$$

$1/K$ poderá ser determinado a partir da ordenada na origem e a ordem global da reacção n será obtida do declive.

Para que os resultados não sejam falseados pelo desconhecimento da temperatura das partículas, os ensaios com vista à obtenção daqueles dois parâmetros realizaram-se com misturas diluídas de níveis de O_2 abaixo de 10%.

Embora na fig. 3.16 estejam representados também pontos referentes a 21% de O_2 estes não foram empregues na determinação de n .

O valor obtido $n=0,903$ é muito próximo da unidade e atendendo à incerteza experimental pode-se afirmar que mesmo para o caso de um carbono pouco reactivo a ordem global da reacção poderá ser

tomada como 1.

3.6 Conclusão

i) O aumento da reactividade dos coque A e B parece ser devido ao aumento da área interna das partículas pela oxidação lenta. O aumento é mais importante para partículas menores já que a oxidação se estende nestes casos ao interior das partículas apesar de ser um fenómeno eminentemente superficial.

ii) Apesar de mais reactivos e portanto apresentarem uma maior área intrínseca o número restrito de estudos sobre a reactividade intrínseca de carbonos justifica o emprego de dados relativos à reactividade superficial para a análise dos resultados experimentais dos coques empregues neste trabalho.

iii) Para coques pouco reactivos em que a cinética da reacção heterogénea tem um papel preponderante no controlo global da reacção as flutuações da temperatura do leito têm de ser rigorosamente controladas sob pena de levarem a resultados anómalos.

iv) A fractura das partículas, quer seja no momento da introdução de carga no leito, quer seja escalonada durante a queima, leva a resultados errados para as constantes difusionais Sh e cinéticas k_c .

v) Ensaio de queima do coque D com misturas diluídas por forma a saber-se com rigor que $T_L = T_P$ e analisando os dados experimentais logo no início da queima por forma a minimizarem-se os efeitos da fractura das partículas permitem concluir que $Sh=1$ ainda próximo de valor teórico de 2ϵ e que a eq. proposta por Field et. al. satisfaz os resultados obtidos para o coque D.

vi) Mesmo para coques pouco reactivos, quando a cinética tem peso importante no controlo da reacção, a ordem global da reacção pode considerar-se próxima da unidade. Isto está de acordo com a afirmação de Field et al. de que para $T > 1073K$ a reacção é de 1ª ordem.

Capítulo Quatro

4 - Queima de partículas a tamanho constante

4.1 - Introdução

Nos capítulos anteriores foi discutida a queima de partículas, que mesmo possuindo teores relativamente elevados de cinza (12%), evoluíam durante a queima com redução de dimensões já que as cinzas eram desagregáveis.

Foi observado em várias experiências com carvão rejeitado da lavaria do Pejão (contendo 36% de cinza) que a queima em leito fluidizado se processa sem que a cinza se desagregue significativamente sendo o carbono queimado do exterior para o centro, ver fig. 4.1.

É de notar que após a queima em leito fluidizado de carvões potencialmente poluidores começa-se agora a estudar a viabilidade de se empregar este tipo de queimador na combustão de rejeitados das lavarias, com a finalidade de se diminuir o impacto ambiental causado pela acumulação de resíduos da mineração e utilização desses resíduos na produção de energia, La Nauze et al. (1980).

Para estes carvões, rejeitados das lavarias ou com teores de cinza muito elevados, as partículas queimam aproximadamente a tamanho constante o que implica redução de densidade durante a combustão.

A camada de cinza envolvente do núcleo proporciona uma resistência adicional à queima e que terá de ser levada em conta no cálculo da resistência global da reação, Levenspiel (1972).

Os perfis de concentração das espécies químicas são, na fase densa, idênticos aos apresentados para os três modelos do Cap.2 pelo que recorreremos à mesma nomenclatura.

Na fig. 4.1 apresenta-se em esquema uma partícula definida pelo seu diâmetro externo d_s e de núcleo não queimado com diâmetro d_c , a queimar um leito fluidizado com quatro resistências à queima a ocorrerem em sucessão durante a reação.

i) Transferência de massa entre as bolhas e a fase densa.

ii) Difusão do reagente através da fase densa do leito que envolve as partículas.

iii) Difusão do reagente gasoso através da camada de cinza até à superfície do núcleo não queimado.

iv) Reacção entre o reagente gasoso e o carbono, à superfície do núcleo.

Inicialmente $d_i = d_s = d_c$. Durante a queima a partícula poderá manter o tamanho $d_i = d_s > d_c$, poderá diminuir $d_i > d_s > d_c$ ou até aumentar $d_s > d_i > d_c$.

Para a queima de partículas com camada de cinza envolvente do núcleo não queimado consideramos quatro modelos de queima, embora o primeiro não tenha interesse prático às temperaturas consideradas já que é uma aplicação do modelo desenvolvido por Avedesian e Davidson (1973) a este tipo de partículas.

4.2 - Modelo de Avedesian modificado (Modelo I)

4.2.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa

$$-\frac{1}{S_s} \frac{dM_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{S_s} \dot{M}_{CO_2} = E \left(\frac{dC_{CO_2}}{dr} \right)_{r=\frac{d_s}{2}}$$

equação análoga às eqs. 2.7 e 2.14.

Do perfil de concentrações do CO_2 , eq. 2.2

$$\frac{dC_{CO_2}}{dr} = \frac{d_s}{2r^2} [(2-\alpha)c_o - c_{sx}]$$

Como $2E = Sh D_G$ e da estequiometria da reacção $C + CO_2 \rightarrow 2CO$,

$$\dot{M}_C = \dot{M}_{CO_2}$$

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{Sh D_G}{d_s} [(2-\alpha)c_o - c_{sx}] \quad (4.1)$$

sendo D_G a difusividade do CO_2 (m^2/s) no ar.

4.2.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza

Na camada de cinza envolvendo o núcleo

$$-\frac{dM_{CO_2}}{dt} = \dot{M}_{CO_2} = 4\pi r^2 D_c \left(\frac{dc_{CO_2}}{dr} \right) \quad (4.2)$$

em que D_c é a difusividade equivalente do reagente (neste caso CO_2) através da cinza.

Integrando,

$$\dot{M}_{CO_2} \int_{\frac{d_s}{2}}^{\frac{dc}{2}} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_c \int_{c_{sx}}^{c_{cx}} dc_{CO_2}$$

onde c_{cx} é a concentração de CO_2 à superfície do núcleo.

Como $\dot{M}_{CO_2} = \dot{M}_C$ pela estequiometria da reação

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{2 D_c d_c (c_{sx} - c_{cx})}{d_s (d_s - d_c)} \quad (4.3)$$

4.2.3 - Reistência devido à cinética

Considerando a reação de 1^a ordem em c_{cx}

$$-\frac{1}{S_c} \frac{dM_C}{dt} = \frac{1}{S_c} \dot{M}_C = k_c c_{cx}$$

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{d_c^2}{d_s^2} k_c c_{cx} \quad (4.4)$$

Somando as equações 4.2, 4.3 e 4.4

$$\dot{M}_C = \frac{(2-\alpha) c_o \pi d_s^2}{\frac{d_s}{ShD_G} + \frac{d_s (d_s - d_c)}{2 D_c d_c} + \frac{d_s^2}{d_c^2} \frac{1}{k_c}}$$

Empregando a notação já desenvolvida para o Capítulo 2 tendo o cuidado de apresentar as equações em ordem ao diâmetro do núcleo, d_c .

$$R_O = 2\pi d_c^2 K c_p \quad (4.5)$$

onde $c_p = (1-\alpha) c_o$ e

$$\frac{1}{K} = \frac{2(1-\alpha) d_c^2}{(2-\alpha) d_s \text{Sh} D_G} + \frac{(1-\alpha) d_c (d_s - d_c)}{(2-\alpha) D_c d_s} + \frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha) k_c} \quad (4.6)$$

Chama-se agora a atenção para um pormenor importante. Para partículas que diminuem durante a queima E e D_G referem-se sempre ao O_2 , ver Cap. 2. Porém no caso presente e para este modelo E , D_G e D_c referem-se ao CO_2 .

4.3 - Oxidação directa e completa à superfície do núcleo (Modelo II)

4.3.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa

Agora o reagente a considerar é o O_2

$$-\frac{1}{S_s} \frac{dM_{O_2}}{dt} = E \left(\frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_{r=d_s/2}$$

Recorrendo à equação 2.13

$$\frac{dC_{O_2}}{dr} = [(1-\alpha) c_o - c_s] \frac{d_s}{2r^2} = (c_p - c_s) \frac{d_s}{2r^2}$$

Como $2E = \text{Sh} D_G$ e atendendo à estequiometria das reacções $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ e $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$, $\dot{M}_{O_2} = \dot{M}_C$

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{\text{Sh} D_G}{d_s} (c_p - c_s) \quad (4.7)$$

em que D_G é a difusividade de O_2 no ar (m^2/s).

4.3.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza

$$-\frac{dM_{O_2}}{dt} = 4\pi r^2 D_c \frac{dC_{O_2}}{dr}$$

Por um desenvolvimento análogo ao da secção 4.1.2

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{2 D_C (c_s - c_c) d_c}{(d_s - d_c) d_s} \quad (4.8)$$

em que D_C é a difusividade equivalente do O_2 na camada de cinza (m^2/s).

4.3.3 - Resistência devido à cinética

Admitindo reacção de 1ª ordem em c_c

$$-\frac{1}{S_c} \frac{dM_C}{dt} = \frac{1}{S_c} \dot{M}_C = k_c c_c$$

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{d_c^2}{d_s^2} k_c c_c \quad (4.9)$$

Somando as equações 4.7, 4.8 e 4.9

$$\dot{M}_C = \frac{\pi d_s^2 c_p}{\frac{d_s}{Sh D_G} + \frac{(d_s - d_c) d_s}{2 D_C d_c} + \frac{d_s^2}{d_c^2} \frac{1}{k_c}}$$

$$\text{ou } R_O = 2\pi d_c^2 K c_p \quad (4.10)$$

em que

$$\frac{1}{K} = \frac{2 d_c^2}{Sh D_G d_s} + \frac{(d_s - d_c) d_c}{D_C d_s} + \frac{2}{k_c} \quad (4.11)$$

4.4 - Oxidação directa e incompleta à superfície do núcleo. Queima do CO no leito (Modelo III)

4.4.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa

É a mesma do modelo anterior

$$-\frac{1}{S_s} \frac{dM_{O_2}}{dt} = \frac{Sh D_G}{d_s} (c_p - c_s)$$

mas, pela estequiometria da reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, $\dot{M}_C = 2\dot{M}_{O_2}$

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{2ShD_G}{d_s} (c_p - c_s) \quad (4.12)$$

4.4.2 - Resistência à difusão através da camada de cinza

$$-\frac{dM_{O_2}}{dt} = 4\pi r^2 D_c \frac{dc_{O_2}}{dr}$$

D_c é a difusão equivalente do O_2 na cinza (m^2/s).

Como $\dot{M}_C = 2\dot{M}_{O_2}$ a integração da equação anterior dá

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{4D_c (c_s - c_c) d_c}{(d_s - d_c) d_s} \quad (4.13)$$

4.4.3 - Resistência devido à cinética

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{d_c^2}{d_s^2} k_c c_c \quad (4.14)$$

Somando 4.12, 4.13 e 4.14

$$R_O = 2\pi d_c^2 K c_p \quad (4.15)$$

$$\text{em que } \frac{1}{K} = \frac{d_c^2}{ShD_G d_s} + \frac{(d_s - d_c) d_c}{2 D_c d_s} + \frac{2}{k_c} \quad (4.16)$$

4.5 - Oxidação directa incompleta à superfície do núcleo. Queima do CO na superfície exterior das partículas (Modelo IV)

Este modelo é apenas uma variante do anterior e só a resistência do filme do fluido envolvendo a partícula difere daquele caso.

4.5.1 - Resistência à difusão do reagente na fase densa

Como a oxidação do CO se dá na superfície externa da partícula, exteriormente a esta $\dot{M}_C = \dot{M}_{O_2}$ pelo que

$$\frac{1}{S_s} \dot{M}_C = \frac{Sh D_G}{d_s} (c_p - c_s) \quad (4.17)$$

Somando 4.17, 4.13 e 4.14

$$R_O = 2\pi \bar{d}_c^2 K c_p$$

em que
$$\frac{1}{K} = \frac{2\bar{d}_c^2}{Sh D_G d_s} + \frac{(\bar{d}_s - \bar{d}_c) \bar{d}_c}{2 D_c \bar{d}_s} + \frac{2}{k_c} \quad (4.18)$$

Portanto podemos escrever de um modo geral que para uma partícula a taxa de consumo de carbono

$$R_O = 2\pi \bar{d}_c^2 K c_p \quad (4.19)$$

em que

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi \bar{d}_c^2}{Sh D_G \bar{d}_s} + \frac{\psi}{k_c} + \frac{\xi \bar{d}_c (\bar{d}_s - \bar{d}_c)}{2 D_c \bar{d}_s} \quad (4.20)$$

vindo ϕ, ψ e ξ função do modelo de queima a escolher.

	ϕ	ψ	ξ
Modelo de Avedesian (Modelo I)	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$
Combustão directa e completa no núcleo (Modelo II)	2	2	2
Combustão directa incompleta. CO queima no leito (Modelo III)	1	2	1
Combustão directa incompleta CO queima sup. externa (Modelo IV)	2	2	1

Comparando as equações 2.19 e 4.20 verificou-se o aparecimento de uma terceira parcela que contabiliza a difusão através da camada de cinza.

De 4.20 verifica-se que a resistência global da reacção é função do quadrado do diâmetro do núcleo enquanto que na queima de partículas com redução de tamanho $1/K$ é uma função linear em d .

4.6 - Modelo de fluidização em duas fases aplicado à previsão dos tempos de queima

4.6.1 - Determinação experimental da resistência global

As expressões de que necessitamos para a análise dos resultados experimentais por forma a obter-se $1/K$ vs. d_c são em todo análogas às desenvolvidas em 2.3.1, com uma ressalva. Temos de levar em consideração que não é o diâmetro externo das partículas d_s que interessa para a determinação da taxa de queima mas o diâmetro do núcleo, como está explicitado na eq. 4.19.

No Apêndice 4.1 apresentam-se as equações a empregar na de terminação experimental de $1/K$ vs. d_c .

4.6.2. Tempo de queima de uma carga

Até ao presente não introduzimos qualquer restrição quanto à variação das dimensões das partículas. O carbono é consumido do exterior para o centro existindo num dado instante um núcleo não queimado envolvido por uma camada de cinza, sendo d_s (diâmetro externo da camada de cinza) qualquer desde que maior que d_c .

De ensaios de queima com carvão rejeitado da lavaria do Pejão num leito fluidizado de 160 mm com partículas de 10mm de tamanho médio verificamos que o diâmetro se apresentava aproximadamente constante para vários estágios da queima. Por tal motivo e porque só uma observação experimental mais cuidada nos daria dados mais concretos, o que não foi possível naquela altura, vamos supor no desenvolvimento da expressão do tempo de queima que as partículas queimam com tamanho constante, $d_s = d_i$.

No Apêndice 4.2 apresenta-se o desenvolvimento referente ao tempo de queima de um carvão para o caso mais geral em que $d_s \neq d_i$.

Já vimos no Cap. 2 que o consumo global de O_2 no leito é

$$A_t (c_p - c_o) [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]$$

Num dado instante para uma partícula de diâmetro $d_s = d_i$ e núcleo de diâmetro d_c o nº de kmole de C contidos na partícula

$$M_C = \frac{\pi d_c^3}{6} \frac{\rho_c}{12}$$

e o nº kmole consumido

$$-\frac{dM_C}{dt} = -\frac{\pi \rho_c d_c^2}{24} \frac{dd_c}{dt} = \dot{M}_C$$

Para N_c partículas que constituem uma carga

$$A_t (c_p - c_o) [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] = -\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \frac{\pi \rho_c d_c^2}{24} \frac{dd_c}{dt}$$

enquanto que para uma partícula

$$-\frac{\pi \rho_c d_c^2}{24} \frac{dd_c}{dt} = 2\pi d_c^2 K c_p$$

Eliminando c_p entre as 2 últimas equações

$$\left[c_o + \frac{\rho_c}{48 K} \frac{dd_c}{dt} \right] A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] = -\frac{m_c d_c^2}{4 d_i^3} \frac{dd_c}{dt} \quad (4.21)$$

Introduzindo $1/K$ de 4.20 e integrando

$$t_f = \frac{\rho_c \phi d_i^2 f}{144 \text{Sh} D_G c_o} + \frac{\rho_c \xi d_i^2 \left[\frac{1}{6} + \frac{1-f}{3} \frac{(1-f)}{2} \frac{2}{3} \right]}{96 D_c c_o} +$$

$$+ \frac{\rho_c \psi d_i \left[1 - (1-f) \frac{1}{3} \right]}{48 k_c c_o} + \frac{f m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \quad (4.21)$$

atendendo a que $d_c^3 = (1-f) d_i^3$ sendo f a fracção queimada, definida pela eq. 2.24. Comparando 4.21 com 2.34 podemos concluir que além das três parcelas referentes uma à difusão na fase densa envolvendo as partículas, outra à cinética da reacção heterogénea e outra ainda à transferência de O_2 das bolhas para a fase densa temos uma quarta parcela referente à difusão do reagente gasoso na camada de cinza envolvente no núcleo.

4.7 - Difusão intra-poros do reagente gasoso

Para a determinação da importância da difusão intra-poros temos de saber qual a difusividade efectiva do reagente gasoso na zona porosa, D_c .

Para se calcular D_c temos de conhecer as dimensões dos poros por forma a se definir o tipo de escoamento existente na camada porosa.

Wheeler (1951) propôs um modelo para a estrutura de partículas porosas em que o raio médio dos poros r e o seu comprimento L são calculados por forma a que a soma das áreas dos poros seja igual à área BET e a soma dos volumes dos poros seja igual ao volume poroso experimental.

O desenvolvimento da teoria leva-nos à expressão do raio médio dos poros

$$r = \frac{2 V_g}{S_v} \tau (1 - \epsilon_p) \quad (4.22)$$

e do comprimento médio dos poros

$$L = \sqrt{2} \frac{V_p}{S_x} \quad (4.23)$$

em que

ϵ_p - porosidade da partícula porosa

τ - tortuosidade dos poros

S_v - área intrínseca, área BET, (m^2/m^3)

V_g - volume específico dos poros (m^3/m^3) volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

S_x - área superficial (m^2)

V_p - volume total da partícula (m^3)

O valor da difusividade é dependente do tipo de transporte de massa nos poros. O transporte é função do tamanho dos poros quando comparado com o percurso livre médio das moléculas e é também função do gradiente de pressão através da superfície porosa, Thomas e Thomas (1967). Este último ponto não é importante à pressão atmosférica.

Quando o percurso livre médio das moléculas é consideravelmente maior que o diâmetro dos poros o transporte de massa segue as leis do escoamento de Knudsen. Estas condições prevalecem em reações em fase gasosa a pressões moderadas e partículas porosas com raios de poros $\leq 1000 \text{ \AA}$. As colisões entre as moléculas de gás são menos numerosas que as colisões entre as moléculas e as paredes dos poros.

Para poros maiores que 10^{-4} cm o percurso livre médio das moléculas (10^{-5} cm a 1 atm) é inferior ao tamanho dos poros pelo que as colisões entre as moléculas passam a ser mais frequentes que com as paredes. A taxa de difusão passa a ser independente do tamanho dos poros.

No nosso caso interessa-nos saber o tamanho médio dos poros

para então conhecermos o tipo de escoamento na zona porosa. Para tal determinou-se a área intrínseca de partículas de cinza assim como a isotérmica BET no Centro de Química Física e Radioquímica da U.L.. Estas partículas de cinza foram obtidas por combustão de partículas de coque C a 950°C numa mufla durante 12h. A ordenada na origem da isotérmica BET dá o volume total dos poros, ou melhor o volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente Thomas e Thomas (1967) ou Szekely et al. (1976). Porém neste caso como se pode ver da fig. 4.2 a isotérmica tende para a origem pelo que V_g não pode ser determinado não sendo possível saber-se a dimensão dos poros por recurso à eq. 4.22.

Não foram efectuadas quaisquer determinações de porosidade de partículas pelo que temos de calcular um valor aproximado recorrendo a valores intrínsecos típicos para a densidade do carbono e cinza respectivamente 1,8 e 2,1.

Se atentarmos na tabela 1.3 podemos considerar que em média temos as seguintes fracções mássicas.

$$\text{Carbono fixo} = 60\% \quad \text{e} \quad \text{cinzas} = 36\%$$

O volume de carbono e de cinza existentes numa partícula de massa m_p gramas é

$$V_c = m_p \times 0,6/1,8 \quad (4.24)$$

$$V_a = m_p \times 0,36/2,1 \quad (4.25)$$

Sendo o coque C constituído praticamente por cinza+carbono fixo+poros,

$$(1-\epsilon_I) V_p = V_c + V_a$$

em que V_p é volume total de uma partícula de porosidade inicial ϵ_I , isto é

$$V_p = \frac{V_c + V_a}{1-\epsilon_I} \quad (4.26)$$

Se queimarmos o carbono e a partícula mantiver o mesmo volume total o volume dos poros no final, $V_p \epsilon_F$ vai corresponder ao volume inicial dos poros $V_p \epsilon_I$ mais o volume previamente ocupado pelo carbono

$$\varepsilon_F V_p = \varepsilon_I V_p + V_c$$

$$\varepsilon_F = \varepsilon_I + V_c/V_p \quad (4.27)$$

Introduzindo 4.24, 4.25 e 4.26 em 4.27

$$\varepsilon_F = \varepsilon_I + \frac{\frac{0,6}{1,8} (1-\varepsilon_I)}{\frac{0,6}{1,8} + \frac{0,36}{2,1}} = \varepsilon_I + (1-\varepsilon_I) \times 0,6604 \quad (4.28)$$

Se admitirmos que $\varepsilon_I=0,1$ valor da ordem de grandeza dos apresentados por Turnbull et. al. (1983) obtemos $\varepsilon_F=0,69$.

O processo mais correcto de se determinar a difusividade efectiva do O_2 através da camada de cinza seria determinar-se o raio médio dos poros por forma a saber o tipo de escoamento em questão (Knudsen ou normal) e calcular então difusividade pela teoria cinética dos gases, Thomas e Thomas (1967), mas como se referiu tal não é possível.

Uma aproximação menos rigorosa mas mais conveniente admite que

$$D_c = \left(\frac{\varepsilon_c}{\tau} \right) D_g \quad (4.29)$$

em que ε_c é a porosidade da partícula em causa e τ a sua tortuosidade, Szekely et. al. (1976).

Se admitirmos para os poros um tortuosidade de 2, ver Stanmore e Jung (1983) ou Smith e Tyler (1972),

$$D_c = \frac{0,69}{2} \times 209 \times 10^{-6} = 72,11 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \text{ a } T_L=1173\text{K},$$

$77,28 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a $T_L=1223\text{K}$ e $82,46 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a $T_L=1273\text{K}$. Nesta aproximação estamos a supor que dentro da camada de cinza o escoamento é normal ou por outras palavras que o raio médio dos poros é $\geq 10^{-4} \text{ cm}$.

Por comparação entre estes valores de D_c e aqueles que se obtêm como resultado dos ensaios de queima de partículas de coque C em leito fluidizado é agora teoricamente possível determinar-se qual o modelo de queima seguido.

4.8 - A resistência global da reacção na determinação do regime de combustão

Quando analisamos a evolução da resistência global da reacção para partículas com crosta de cinza constatamos na secção 4.5 que $1/K$ é uma quadrática em d_c , além de que as parcelas referentes à difusão exterior à partícula e difusão na camada de cinza são dificilmente dissociáveis.

Para se separar os efeitos dos dois processos de difusão basta determinar-se $1/K$ logo no início da queima momento em que a camada de cinza é inexistente, vindo a expressão de $1/K$ grandemente simplificada.

De 4.20 quando $d_s = d_i = d_c$ e na ausência da camada de cinza $\xi = 0$,

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d_i}{ShD_G} + \frac{\psi}{k_c}$$

expressão idêntica à da queima de partículas com redução de tamanho.

No início da queima a fragmentação é ainda bastante reduzida e as partículas estão a uma temperatura mais próxima de T_L , como foi discutido no Cap.3. Por isso esta técnica permite obter valores de Sh e k_c com o mínimo de interferências da fractura e de $T_p > T_L$.

Conhecidos Sh e k_c é agora mais fácil, por recurso à eq. 4.20 num instante qualquer da queima, conhecer-se D_c .

Terá de haver o cuidado de se determinarem dados de $1/K$ vs. d_c sempre para a mesma fracção queimada. Com efeito, da eq. 4.20 e não esquecendo que $d_s = d_i$

$$\frac{1}{K} = \left[\left(\frac{\phi}{ShD_G} - \frac{\xi}{2D_c} \right) \frac{d_c}{d_i} + \frac{\xi}{2D_c} \right] d_c + \frac{\psi}{k_c}$$

e como num instante qualquer $d_c = (1-f) \frac{1}{3} d_i$,

$$1/K = \left[\left(\frac{\phi}{ShD_G} - \frac{\xi}{2D_c} \right) (1-f) \frac{1}{3} + \frac{\xi}{2D_c} \right] d_c + \frac{\psi}{k_c} \quad (4.30)$$

Sempre que comparemos resultados de l/K para a mesma fracção queimada de partículas de diferentes tamanhos obtém-se uma relação linear entre l/K e d_c . Com a relação experimental l/K vs. d_c sempre para o mesmo f do declive pode obter-se D_c desde que o Sh seja previamente conhecido.

4.9 - Resultados e discussão

4.9.1 - Tempos de queima em função da massa da carga

A fig. 4.3 apresenta resultados de t_f vs. m_c para $T_L=1173K$ e $U=3000\text{ mm/s}$. Os resultados apresentam uma reprodutibilidade bastante boa especialmente atendendo à heterogeneidade de composição que as partículas de coque C apresentam; ver na tabela 1.3 a análise imediata do coque C.

Atendendo a que o coque C é obtido do rejeitado da lavaria da mesma mina que produz a antracite de onde se produziu o coque B podemos esperar grosso modo que o coque C tenha, em queima, um comportamento análogo ao coque B. Apenas com mais uma resistência extra, a difusão do reagente gasoso na camada de cinzas envolvente do núcleo não queimado.

Como durante a realização dos ensaios se constatou um aumento da reactividade do coque B da 1ª série de testes (s.c. T_L .) para a 2ª série (c.c. T_L .) não é lícito compararem-se os resultados dos dois coques. Observou-se uma ausência de sensibilidade à oxidação lenta para o coque C e não podemos comparar coques com diferentes graus de "envelhecimento". A possibilidade inicialmente referida de se considerar que uma partícula de coque C ao queimar apresenta apenas, relativamente a partículas do coque B, mais a resistência da camada de cinza teve de ser posta de parte.

Da observação visual da queima em leito fluidizado de cargas do coque C verificou-se que as partículas queimavam a temperaturas acima do leito embora brilhassem menos do que as dos outros coques. As partículas de $d_{ni} = 1,1\text{ mm}$ e $1,55\text{ mm}$ confundiam-se com o leito e só raramente eram visíveis. Para $d_{ni} = 2,19$ e $3,1\text{ mm}$ as partículas apesar de serem visíveis desapareciam mais cedo do que para os outros coques.

Todos os ensaios foram efectuados com adição de areia sempre que necessário (c.c. T_L .).

A fig. 4.4 apresenta os tempos de queima a $T_L = 1173K$ para a velocidade superficial de 500 mm/s. Aqui o efeito da concentração de O_2 disponível no leito é pequeno como se pode concluir da comparação entre as figs. 4.3 e 4.4.

As figs. 4.5 e 4.6 apresentam os tempos de queima para temperaturas de leito de 1223 e 1273K com caudais de fluidização idênticos ao conseguido com $U=300$ mm/s a 1173K.

A redução do tempo de queima, (e nomeadamente de $t_f(o)$), como se vê da comparação das figs. 4.3, 4.5 e 4.6, para T_L crescente permite concluir que a cinética é o factor preponderante do controlo da reacção.

Voltando a considerar a equação 4.29

$$D_c = \frac{\epsilon_c}{\tau} D_G$$

com a qual obtemos $D_c = 72,11 \times 10^{-6} m^2/s$ a $T_L = 1173K$ e se a compararmos com a definição do coeficiente de difusão efectivo E conforme apresentado por Avedesian e Davidson (1973),

$$E = \epsilon D_G$$

em que ϵ é a porosidade da fase densa $\approx \epsilon_{mf}$, ao admitirmos que $\epsilon_{mf} = 0,45$ obtemos

$$E = 0,45 \times 72,11 \times 10^{-6} = 32,49 \times 10^{-6} m^2/s \text{ a } T_L = 1173K$$

Isto é, a difusividade efectiva do O_2 na cinza é da mesma ordem de grandeza da difusividade efectiva do O_2 na fase densa envolvente da partícula.

Atendendo à incerteza na definição de τ em sistemas de reacções gás-sólido não catalisadas conforme referido por Szekely et al. (1976) vemos que ao considerarmos $\tau=1$ obtém-se uma difusividade efectiva na camada de cinza superior à verificada na fase densa.

A camada de cinza ao invés de impôr mais uma resistência reduzindo a taxa de consumo de carbono, vem criar em torno do núcleo uma zona mais "desafogada". Por outro lado a superfície do núcleo acessível ao O_2 para a reacção química $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ é apenas ϵ_c da área geométrica correspondente vindo daí uma menor taxa de queima. Estes dois factores contrapoem-se mas ambos vão no sentido de aumentar a percentagem da resistência à queima, devido ao controlo cinético. Esta conclusão é comprovada pela redução substancial de $t_f(o)$ para um aumento de 100K na temperatura do leito.

Finalmente, também para ensaios de queima com o coque C se obtêm valores de X concordantes com a teoria.

4.9.2 - Valor inicial da resistência global da reacção

Como foi indicado anteriormente procedeu-se à determinação de $1/K$ no início da queima obtendo-se os gráficos da fig. 4.7. Das linhas mais prováveis em cada caso obtiveram-se valores para Sh e k_c , ver tabela 4.1. No cálculo de Sh considerou-se apenas a combustão directa e completa à superfície; no início da queima todas as partículas estão acima de 1mm.

Quando se analisa a evolução de C_{CO_2} vs. t verifica-se que C_{CO_2} após uma subida quase instantânea a seguir ao lançamento das partículas no leito continua a subir mais lentamente até aproximadamente $f = 12,5\%$ após o que começa a descer. Isto é sintomático de uma quebra escalonada ao correr da queima. No entanto por observação de partículas de cinza que ficam na areia constituinte do leito verifica-se que de um modo geral as partículas deste coque pouco quebram. Os valores obtidos para o Sh , da ordem de 1,5, muito próximos do valor teórico (Cap.3), são disto indicio.

Já vimos que a fractura afecta menos k_c do que Sh e que estas partículas devem queimar a temperaturas mais baixas do que as de A, B e D mas apesar de tudo iguais ou superiores a T_L . Os valores obtidos por k_c , tabela 4.1, permitem concluir que à primeira vista a eq. de Field et. al. (1967) não pode ser aplicada à queima deste tipo de coque. Segundo esta equação as partículas, para os k_c obtidos dos dados iniciais dos ensaios, estariam a queimar em média 200K abaixo do leito. E isto é impossível !

Para o cálculo de D_c a partir dos valores experimentais de $1/K$ vs. d_c a 50% da queima foram em consequência empregues os seguintes valores para Sh e k_c .

T_L (K)	Sh	k_c (m/s)
1173	1,5	0,085
1223	1,5	0,095
1273	1,5	0,200

Mas voltemos a analisar a parcela da resistência à queima devido à cinética.

$$-\frac{1}{S_c} \frac{dM_c}{dt} = \frac{1}{S_c} \dot{M}_c = k_c c_c$$

ou $\dot{M}_c = k_c c_c S_c$, em que S_c é a área da superfície do núcleo suposta completamente disponível para a reacção heterogênea.

Se atendermos à camada de cinza envolvente desse mesmo núcleo concluímos que parte da superfície do núcleo está obstruída e portanto inacessível para a reacção heterogênea. A área efectivamente disponível é de $\epsilon_c S_c$ pelo que

$$k_c c_c S_c = k'_c c_c S_c \epsilon_c$$

$$k_c = k'_c \epsilon_c \quad (4.31)$$

sendo k'_c o valor da constante superficial de reacção relativo à área efectiva da superfície e k'_c o valor correspondente à área total.

Com $\epsilon_c = 0,69$ podemos obter agora que

T_L (K)	k'_c (m/s)
1173	0,123
1223	0,138
1273	0,290

o que por intermédio da eq. de Field et.al. (1967) leva a valores de T_p 50K abaixo de T_L . Uma maior precisão na obtenção de ϵ_c deverá certamente levar a valores de k'_c consentâneos com a eq. de Field et al., pelo que se recomenda o emprego desta equação desde que devidamente acautelada a questão da área do núcleo efectivamente exposta à reacção heterogênea.

4.9.3 - Valores médios instantâneos de $1/K$ a 50% de queima

Os valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d_c para $f=0,5$ e $0,75$ a $T_L = 1173K$ estão apresentados na fig. 4.8 e para $T_L = 1223$ e $1273K$ na fig. 4.9.

Das linhas mais prováveis para $f=0,5$ e representadas nas

referidas figuras tiramos por um lado da ordenada na origem valores de k_c muito próximos dos obtidos no início da queima. Por outro lado, dos declives e para $Sh=1,5$ e $Sh=1$, este último por ser muito próximo do teórico 2ε , valores para D_c consoante o modelo de queima.

Lógicamente o modelo de Avedesian foi posto de lado em face das temperaturas relativamente baixas durante a queima das partículas. A tabela 4.2 apresenta os valores de D_c obtidos dos dados experimentais e salvo nos casos em que se obtêm valores negativos (impossíveis), vemos que de um modo geral são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para D_c na secção 4.7.

Porém os resultados não permitem definir concretamente qual o modelo de combustão "seguido" pelas partículas ao queimarem.

4.9.4 - Evolução de $1/K$ durante a queima

A apresentação da evolução da resistência global da reacção para cargas de 3,5g representadas nas figs. 4.10 e 4.11 vem apenas confirmar que a cinética é o factor preponderante na queima do coque C.

Podemos constatar que a descida inicial de $1/K$ é bastante atenuada como resultado da menor fragmentação das partículas. A subida final dos valores de $1/K$ continua a observar-se como anteriormente para os outros coques sendo mais acentuada quanto mais baixo é T_L . Para 1273K não se verifica a subida final de $1/K$. Isto é sintomático do efeito que a elutriação tem sobre os valores de $1/K$. Precisamente para $T_L=1173K$ é que se verificaram as menores recuperações de carbono; a combustão é muito lenta propiciando maior perda por elutriação, ao passo que a $T_L=1273K$ se obtiveram as recuperações de carbonos máximas motivadas por uma combustão mais rápida.

A 1223K a combustão também é suficientemente rápida para reduzir a importância da elutriação e como se pode ver da fig. 4.11 é a temperatura ideal para se constatar a importância da cinética.

A evolução de $1/K$ vs. d_c para uma dada carga a $T_L=1223K$ segue uma linha quase horizontal, o controlo cinético é significativo. A 1173K a elutriação mascara um pouco este aspecto, a 1/2 carga já começa $1/K$ a subir por efeito da elutriação.

A 1273K a importância do controlo cinético é menor e o andamento geral é uma diminuição de $1/K$ com o decorrer da queima sendo a relação experimental de $1/K$ vs. d_c aproximadamente linear e de declive diferente de zero.

4.10 - Localização da combustão do CO

Na impossibilidade de se ter definido qual o modelo que melhor representa a combustão em leito fluidizado de partículas com camada envolvente de cinza, a aplicação da equação da continuidade juntamente com o modelo da cinética da oxidação do CO apresentado por Howard et.al. (1973) permitirá um melhor esclarecimento desta questão.

O desenvolvimento que se segue é análogo ao apresentado por Ross (1979) apenas com uma diferença, vamos analisar o que se passa na camada de cinza envolvente do núcleo em lugar de se estudar o que se passa na camada de areia (fase densa) envolvente da partícula com cinzas desagregáveis.

O O_2 difunde-se através da camada de cinza até ao núcleo onde reage com o carbono para dar CO. Este difunde-se afastando-se da partícula (do núcleo) enquanto se vai combinando como O_2 para formar CO_2 .

Ao contrário do anteriormente postulado para simplicidade de estudo, a reacção homogênea $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ não tem lugar numa (superfície) esfera de reacção bem definida mas desenvolve-se espacialmente em torno da partícula ou do seu núcleo.

Fazendo-se um balanço molar à fase gasosa, em regime permanente, da eq. da continuidade em coordenadas esféricas, Bird et al. (1960), obtemos

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (D_c r^2 \frac{dc_{CO}}{dr}) = k_4 c_{CO} \quad (4.32)$$

em que $k_4 c_{CO}$ é a taxa do consumo de CO

De Howard et al. (1973)

$$-\frac{dc_{CO}}{dt} = k_3 c_{CO} (C_{O_2}^-)^{0,5} C_{H_2O}^{0,5} \exp(-E_2/\bar{R} T_g) = k_4 c_{CO}$$

vindo $k_4 = k_3 (C_{O_2}^-)^{0,5} C_{H_2O}^{0,5} \exp(-E_2/\bar{R} T_g) \quad (4.33)$

onde

$$k_3 = 1,3 \times 10^{11} \text{ m}^3/(\text{kmol s})$$

$$E_2 = 125,4 \times 10^6 \text{ J/kmol}$$

T_g - temperatura do gás (K)

$(C_{O_2}^-)$ - concentração média do O_2 , ver Ross (1979).

A eq. diferencial tem como solução

$$\frac{C_{CO}}{C_{cy}} = \frac{C_1}{r} \exp\left(r\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right) + \frac{C_2}{r} \exp\left(-r\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right)$$

e aplicando-se as condições de fronteira

$$r = d_c/2 \quad C_{CO} = C_{cy}$$

$$\text{e} \quad r = \frac{d_s}{2} \quad C_{CO} \rightarrow 0$$

obtemos o perfil da concentração de CO

$$\frac{C_{CO}}{C_{cy}} = \frac{\frac{d_c}{2r} \left\{ \exp\left[\left(\frac{d_c}{2} - r\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] - \exp\left[\left(\frac{d_c}{2} - d_s + r\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] \right\}}{1 - \exp\left[\left(d_c - d_s\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right]} \quad (4.34)$$

Analogamente ao proposto por Ross (1979) define-se a zona de reacção R como a distância à qual $C_{CO} = 0,1 C_{cy}$

$$0,1 = \frac{\frac{d_c}{2R} \left\{ \exp\left[\left(\frac{d_c}{2} - R\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] - \exp\left[\left(\frac{d_c}{2} - d_s + R\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] \right\}}{1 - \exp\left[\left(d_c - d_s\right)\sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right]} \quad (4.35)$$

No caso particular de $d_s = d_i$, $d_c = (1-f)^{\frac{1}{3}} d_i$ pelo que podemos obter uma expressão em função de $d_i/2R$

$$0,1 = \frac{(1-f)^{\frac{1}{3}} \frac{d_i}{2R} \left\{ \exp\left[\left((1-f)^{\frac{1}{3}} - \frac{2R}{d_i}\right) \frac{d_i}{2} \sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] - \exp\left[\left((1-f)^{\frac{1}{3}} - 2 + \frac{2R}{d_i}\right) \frac{d_i}{2} \sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right] \right\}}{1 - \exp\left[\left((1-f)^{\frac{1}{3}} - 1\right) d_i \sqrt{\frac{k_4}{D_c}}\right]} \quad (4.36)$$

Desta igualdade obtemos uma relação entre $d_i/2R$ e f .
Foram admitidos os seguintes valores:

$$C_{H_2O} = 1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

$$(\bar{C}_{O_2}) = 0,01 \text{ } c_o = 2,18 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$$

idênticos aos propostos por Ross (1979)

Para D_c empregaram-se os valores que obtivemos para o O_2 visto a diferença não ser muito importante, $D_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ e k_4 foi calculado pela equação 4.33.

Para duas temperaturas de gás, 1173 e 1273K, foram determinados $d_i/2R$ vs. f e $2R/d_c$ vs. f embora na fig. 4.12 só se apresentem os resultados para $T_L = 1173K$.

As relações são independentes dos tamanhos das partículas e praticamente não diferem para as duas temperaturas de gás consideradas. Na fig. 4.12 pode-se observar que a queima do CO se dá junto à superfície externa das partículas e só para frações queimadas além dos 90% é que a zona de reacção se desloca para o interior das partículas. Com o aumento da temperatura dos gases (isto é, o aumento da temperatura do leito) antecipa-se ligeiramente a passagem da zona de reacção do CO para o núcleo das partículas.

O modelo IV é pois o que melhor representa a combustão em leito fluidizado de partículas com camada de cinza envolvente do núcleo não queimado.

4.11 - Conclusão

Neste capítulo em que se estudou a queima de partículas com um núcleo que é consumido durante a reacção mantendo-se a camada de cinza envolvente podemos concluir que:

i) A reacção heterogênea de oxidação incompleta, $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, deve ter lugar à superfície do núcleo enquanto a oxidação do CO, $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$, desenrola-se junto à superfície exterior da partícula.

ii) Dada a grande porosidade da camada de cinza envolvente do núcleo aquela camada cria em torno do núcleo uma zona mais desafogada. A resistência à difusão na camada de cinza não tem pois muita importância e a queima é controlada cineticamente.

iii) Na obtenção da constante da reacção química (heterogénea) para o coque C pode empregar-se a equação de Field et al. (1967) desde que devidamente determinada a área do núcleo efectivamente disponível para a reacção.

iv) O emprego de resultados experimentais de $1/K$ vs. d_c no início da queima permite-nos eliminar o efeito da camada de cinza e obter Sh e k_c . A comparação destes valores com resultados experimentais obtidos para qualquer fracção queimada dá-nos ideia da importância da resistência da difusão na camada de cinza.

v) A quebra das partículas de coque C é bastante reduzida e de um modo geral pode-se afirmar que as partículas queimam a tamanho constante. Isto conclui-se da observação das partículas de cinza que permanecem no leito após a combustão, dos valores de $Sh=1,5$ obtidos dos dados experimentais e pelo facto dos k_c experimentais, quando corrigidos para se atender à área do núcleo disponível para a queima k'_c , também darem valores de acordo com a equação de Field et al. (1967).

Capítulo Cinco

5. - Partículas elipsóides de revolução

5.1 - Introdução

Estudos de queima de partículas de carvão, nomeadamente em leito fluidizado, baseiam-se na suposição de que estas são esféricas ou de que o seu comportamento não se afasta muito do desta forma geométrica.

No entanto, atendendo à natureza heterogênea das partículas de carvão só em casos muito particulares é que se conseguem obter partículas isométricas.

Um elipsóide de revolução é uma forma geométrica que em certos casos se aproxima da forma real de uma partícula de carvão quando se trabalha com partículas da ordem dos milímetros e que como vamos ver tem a vantagem de conduzir a uma solução analítica da equação de difusão.

É interessante estudar a evolução da forma das partículas em reacção para os dois casos extremos, a difusão e o controlo cinético puro.

O emprego de coordenadas esferoidais oblongas é uma necessidade de simplificação do estudo pelo que no Apêndice 5.1 se apresenta o desenvolvimento das equações de transferência necessárias. O estudo é feito apenas para elipsóides oblongos por estes serem mais parecidos com as partículas reais; no entanto a realização do estudo para elipsóides achatados poderia ser feita de modo análogo ao aqui apresentado.

5.2 - Controlo difusional puro

Consideremos um elipsóide de revolução gerado pela rotação de uma elipse em torno do eixo maior, como se vê na fig. 5.1.

As relações de conversão de coordenadas são as seguintes:

$$x = c \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \cos \theta$$

$$y = c \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \operatorname{sen} \theta$$

$$z = c \operatorname{ch} u \cos \omega$$

com $u \in [0, +\infty[$, $\omega \in [0, \pi]$ e $\theta \in [0, 2\pi]$.

A elipse geradora do elipsóide tem eixo maior $2a$ e menor $2b$ sendo c a distância focal em que $c^2 = a^2 - b^2$ ou $c = \sqrt{a^2 - b^2}$, ver fig. 5.2.

5.2.1 - Perfil de concentrações

Para o desenvolvimento do perfil de concentrações recorremos à equação da continuidade

$$\nabla \cdot \vec{N}_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (5.1)$$

Sendo o regime permanente $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$ e na ausência de reacção química $R_A = 0$ vindo a equação 5.1 reduzida a $\nabla \cdot \vec{N}_A = 0$. Supondo que a concentração do reagente gasoso é a mesma em todos os pontos da superfície da partícula variando apenas segundo a coordenada normal em todos os pontos à superfície do elipsóide, só haverá fluxo segundo a coordenada u .

A equação da continuidade toma então uma forma mais simples

$$\frac{\partial}{\partial u} \left[N_u \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} (\text{sh} u \text{ sen} \omega) \right] = 0 \quad (5.2)$$

estando no Apêndice 5.1 descritos com maior detalhe os passos referentes à passagem da eq. 5.1 para a eq. 5.2.

Considerando agora a lei de Fick na ausência de escoamento

$$\vec{N}_A = -D_G \nabla c_A \quad (5.3)$$

de onde se obtém para $\frac{\partial c_A}{\partial \omega} = \frac{\partial c_A}{\partial \theta} = 0$

$$N_u = - \frac{D_G}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega}} \frac{\partial c_A}{\partial u} \quad (5.4)$$

Combinando-se agora as eqs. 5.2 e 5.4 obtemos

$$\frac{\partial}{\partial u} (\text{sh} u \text{ sen} \omega \frac{\partial c_A}{\partial u}) = 0$$

e não sendo $\text{sen} \omega$ função de u

$$\frac{\partial}{\partial u} (\text{sh} u \frac{\partial c_A}{\partial u}) = 0 \quad (5.5)$$

Integrando-se esta equação para as seguintes condições de fronteira, válidas para a difusão pura em meio infinito

$$\begin{aligned} u &= u_s & c_A &= c_{As} & (\text{superfície da partícula}) \\ u &\rightarrow \infty & c_A &\rightarrow c_{A\infty} \end{aligned}$$

obtém-se

$$c_A = (c_{As} - c_{A\infty}) \frac{\ln \left| \tanh \frac{u}{2} \right|}{\ln \left| \tanh \frac{u_s}{2} \right|} + c_{A\infty} \quad (5.6)$$

e então da equação de Fick, eq. 5.4, podemos determinar o fluxo molar N_u (kmol/m²s) para a difusão pura segundo a coordenada u

$$N_u = \frac{-D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} \ln \left| \tanh \frac{u_s}{2} \right| \text{sh} u} \quad (5.7)$$

Este fluxo molar satisfaz a equação da continuidade 5.1 com as condições de fronteira propostas sendo pois a sua solução geral para o caso de uma partícula elipsóide em difusão pura.

Mas $N_u = \frac{d\dot{M}_u}{d_A}$ onde d_A é o elemento de área sobre uma superfície $u=\text{constante}$, $d_A = c^2 \text{sh} u \text{sen} \omega \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} d\omega d\theta$, ver Apêndice 5.1. Então a diferencial do caudal molar sobre a superfície do elipsóide $u=u_s$ (ou qualquer outra superfície u) é

$$d\dot{M}_u = \frac{-D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{\ln \left| \tanh \frac{u_s}{2} \right|} c \text{sen} \omega d\omega d\theta$$

e integrando para θ entre 0 e 2π e ω entre 0 e π obtém-se o caudal molar de difusão $\dot{M}_u$,

$$\dot{M}_u = \frac{4\pi c D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{(-\ln \left| \tanh \frac{u_s}{2} \right|)} \quad (5.8)$$

vindo $\dot{M}_u$ em (kmol/s).

Definindo-se o coeficiente de transferência de massa do elipsóide k_{Geli} (m/s) como

$$\dot{M}_u = A_{eli} k_{Geli} (c_{As} - c_{A\infty}) \quad (5.9)$$

conhecendo-se A_{eli} , área da superfície do elipsóide ver Apêndice 5.2, introduzindo-a em 5.9 e igualando o resultado a 5.8

$$k_{Geli} = \frac{2D_G}{c(-\ln|\tanh \frac{u_s}{2}|) (sh^2 u_s + sh u_s ch^2 u_s \arcsen \frac{1}{ch u_s})} \quad (5.10)$$

Sendo o Sh uma forma arbitrária de adimensionalizar o coeficiente de transferência de massa, vamos obter uma expressão referente ao Sh de um elipsóide Sh_{eli} por comparação entre os caudais molares de difusão de uma partícula elipsóide de revolução e o caudal molar de uma esfera com o mesmo volume. Podemos pôr em equação que

$$\begin{aligned} \frac{\dot{M}_u}{\dot{M}_{esf}} &= \frac{k_{Geli} A_{eli} (c_{As} - c_{A\infty})}{k_{Gesf} A_{esf} (c_{As} - c_{A\infty})} = \frac{k_{Geli} d_{eq} A_{eli}}{D_G A_{esf}} \\ \frac{\dot{M}_u}{\dot{M}_{esf}} &= \frac{k_{Geli} A_{eli}}{\frac{Sh_{esf} D_G}{d_{eq}} A_{esf}} = \frac{D_G A_{esf}}{Sh_{esf}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

por definição de Sh para uma esfera. Definindo agora

$$Sh_{eli} = \frac{k_{Geli} d_{eq} A_{eli}}{D_G A_{esf}} \quad (5.12)$$

recorrendo às eqs. 5.10, A5.2.4 e A5.2.5

$$Sh_{eli} = \frac{2}{(sh^2 u_s ch u_s)^{1/3} (-\ln|\tanh \frac{u_s}{2}|)} \quad (5.13)$$

e escrevendo $\dot{M}_u = \dot{M}_{eli}$

$$\frac{\dot{M}_{eli}}{\dot{M}_{esf}} = \frac{Sh_{eli}}{Sh_{esf}} = \frac{1}{(sh^2 u_s ch u_s)^{1/3} (-\ln|\tanh \frac{u_s}{2}|)} \quad (5.14)$$

pois para difusão pura em torno de uma esfera $Sh=2$.

Na figura 5.3 podemos observar a evolução de Sh_{eli} com a excentricidade das partículas e concluimos que quando o elipsóide tende para uma esfera $Sh_{eli} \rightarrow Sh_{esf}$, como seria de esperar. Esta figura tem ainda um interesse especial pois da maneira como se define Sh_{eli} (eqs. 5.11 a 5.13) a razão representada corresponde ao quociente entre a taxa de difusão pura para uma esfera e a correspondente para uma partícula elipsóide de revolução com o mesmo volume (massa) que a esfera. A partícula elipsóide vê-se que "arde" sempre mais depressa que a esfera correspondente, mas o erro em tomar o elipsóide por esfera não ultrapassa os 20% até $b/a=0,2$.

5.2.2 - Evolução da forma da partícula

A equação 5.7 dá-nos o fluxo molar de difusão sobre a superfície do elipsóide em estado estacionário. Na realidade uma partícula que arde ou por exemplo sublima, muda de forma ao longo do tempo significando que não há estado estacionário. Porém, se a variação no tempo for lenta a hipótese de estado quase-estacionário é razoável e a expressão do fluxo deduzida pode ser usada para estudar a evolução da forma da partícula. Uma questão importante, em particular, é saber se um elipsóide que é consumido por difusão, vê a sua forma evoluir como uma sucessão de elipsóides ou antes se afasta da forma elipsoidal. Precisamos de conhecer o valor do elemento de arco segundo u , ds_u , perpendicular ao elipsóide, "consumido" no tempo dt para sabermos a forma que a partícula tinha posteriormente.

O fluxo à superfície e o "consumo" por unidade de área são a mesma coisa, donde

$$N_u \, dA \, \frac{M_c}{\rho_c} = - \, dA \, ds_u$$

sendo M_c a massa moléculas do constituinte da partícula e ρ_c a massa específica. Da expressão de N_u , eq. 5.7

$$\frac{ds_u}{dt} = \frac{M_c \, D_G \, (c_{As} - c_{A\infty})}{\rho_c \, c \, \sqrt{\sinh^2 u + \sin^2 \omega} \, (\ln |\tanh \frac{u}{2}|) \sinh u} \quad (5.15)$$

Aplicou-se a eq. 5.7 à superfície da partícula $u=u_s$ e para simplicidade de desenvolvimento não se volta a usar o índice s a partir da eq. 5.15 inclusivê.

Interessam-nos alguns casos particulares da eq. 5.15. Para $\omega=0$

$$\frac{ds_u}{dt} = \frac{da}{dt}$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{\rho_c c \operatorname{sh}^2 u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.16)$$

Para $\omega = \frac{\pi}{2}$, $\frac{ds_u}{dt} = \frac{db}{dt}$.

$$\frac{db}{dt} = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{\rho_c c \operatorname{sh} u \operatorname{ch} u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.17)$$

Como $\frac{d}{dt} \left(\frac{b}{a} \right) = a^{-1} \frac{db}{dt} - \frac{b}{a^2} \frac{da}{dt}$ das equações 5.16 e 5.17, concluímos que $\frac{d}{dt} \left(\frac{b}{a} \right) = 0$, isto é $\frac{b}{a} = \operatorname{tgh} u = \text{constante}$, ou melhor $u = \text{constante}$ (na verdade $u_s = \text{constante}$).

Logo, se u tem o mesmo valor com o tempo, durante a difusão pura, c terá que diminuir para que haja redução do volume da partícula. Recorrendo ao Apêndice 5.1, de $a = c \operatorname{ch} u$, $b = c \operatorname{sh} u$ e $c = \sqrt{a^2 - b^2}$ obtemos

$$\frac{dc}{dt} = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{\rho_c c \operatorname{sh}^2 u \operatorname{ch} u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.18)$$

isto é $\frac{dc}{dt} \neq 0$

ds_u tem um máximo (da) segundo o eixo maior e o mínimo (db) nos eixos menores. A partícula consome-se mais nas extremidades mais salientes sendo o consumo mais reduzido segundo os eixos menores.

Pode-se ver da eq. 5.7 que

$$\frac{N_u (\text{para } \omega=0)}{N_u (\text{para } \omega = \pi/2)} = \frac{a}{b}$$

o que é interessante pois mostra que a razão dos eixos a/b se



mantém à medida que a difusão "come" a partícula.

Para saber se a partícula manterá ou não a forma elipsóide de revolução é conveniente empregar a equação cartesiana da elipse (ou elipsóide). Trabalhando no plano zOy , ver fig. 5.2, a equação cartesiana da elipse é $\frac{z^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$ em que $a=c \operatorname{ch} u$ e $b=c \operatorname{sh} u$.

Consideremos um ponto $P(x,y,z)$ qualquer da superfície do elipsóide. x, y , e z podem ser relacionadas com u, ω e θ pelas relações de conversão de coordenadas apresentadas na secção 5.2.

O vector posição de $P, r = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}$ pode pois ser escrito

$$\vec{r} = c \operatorname{sh} u \cos \omega \cos \theta \hat{i} + c \operatorname{sh} u \cos \omega \sin \theta \hat{j} + c \operatorname{ch} u \cos \omega \hat{k} \quad (5.19)$$

Ora, $\vec{a}_u = \frac{d\vec{r}}{du}$ é um vector que tem a direcção perpendicular à superfície do elipsóide no ponto considerado $P(x,y,z)$, e sentido do versor segundo $u, \hat{e}_u$, mas grandeza qualquer.

$$\vec{a}_u = c (\operatorname{ch} u \cos \omega \cos \theta \hat{i} + \operatorname{ch} u \cos \omega \sin \theta \hat{j} + \operatorname{sh} u \cos \omega \hat{k})$$

$$\text{e } |\vec{a}_u| = c \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega} \quad \text{pelo que}$$

$$\hat{e}_u = \frac{\operatorname{ch} u \cos \omega \cos \theta}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{i} + \frac{\operatorname{ch} u \cos \omega \sin \theta}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{j} + \frac{\operatorname{sh} u \cos \omega}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{k} \quad (5.20)$$

Trabalhando apenas no plano $zOy, \theta = \pi/2$ e então

$$\hat{e}_u = \frac{\operatorname{ch} u \cos \omega}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{j} + \frac{\operatorname{sh} u \cos \omega}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{k} \quad (5.21)$$

$d\vec{s}_u = ds_u \hat{e}_u$ é o vector deslocamento de cada ponto da superfície da elipse (ou elipsóide) num intervalo de tempo dt , por difusão pura

$$d\vec{s}_u = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty})}{\rho_c c \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega} (\ln |\tanh \frac{u}{2}|) (\operatorname{sh} u)} \times$$

$$\times \left[\frac{\operatorname{ch} u \cos \omega}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{j} + \frac{\operatorname{sh} u \cos \omega}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}} \hat{k} \right] \quad (5.22)$$

Pretendemos saber se após um intervalo de tempo dt cada ponto de coordenadas $z' = z - dz$, $y' = y - dy$ continua ainda a satisfazer a equação cartesiana da elipse.

$d\vec{s}_u$ tal como foi definido, eq.5.22, é um vector no sistema de coordenadas cartesianas pelo que $d\vec{s}_u | \hat{j} = dy$ e $d\vec{s}_u | \hat{k} = dz$ de onde obtemos

$$dy = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \sin \omega dt}{\rho_c c (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega) (\ln |\tanh \frac{u}{2}| \tanh u)} \quad (5.23)$$

$$e \quad dz = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \cos \omega dt}{\rho_c c (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega) (\ln |\tanh \frac{u}{2}|)} \quad (5.24)$$

Voltando à equação cartesiana da elipse $\frac{z^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$, como $a = c \text{chu}$ e $b = c \text{shu}$, $\frac{z^2}{c^2 \text{ch}^2 u} + \frac{y^2}{c^2 \text{sh}^2 u} = 1$; de igual modo observar-se-á $\frac{z'^2}{c'^2 \text{ch}^2 u} + \frac{y'^2}{c'^2 \text{sh}^2 u} = 1$ com $c' = c - dc$ se a partícula resultante

do "consumo" por difusão ainda for um elipsóide.

Atendendo então a que $z' = z - dz$ e $y' = y - dy$ e recorrendo às equações 5.18, 5.23 e 5.24 calculando-se $\frac{z'^2}{c'^2 \text{ch}^2 u} + \frac{y'^2}{c'^2 \text{sh}^2 u}$ chega-se a

$$\frac{z'^2}{c'^2 \text{ch}^2 u} + \frac{y'^2}{c'^2 \text{sh}^2 u} = c^2 - 2cdc + dc^2 + dc^2 \left[\frac{\sin \omega \cos \omega}{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} \right]^2 \quad (5.25)$$

Como definimos $c' = c - dc$, $c'^2 = c^2 - 2cdc + dc^2$ após substituição em 5.25 tomando-se em consideração que $a' = c' \text{chu}$ e $b' = c' \text{shu}$ tem-se

$$\frac{z'^2}{a'^2} + \frac{y'^2}{b'^2} = 1 + \left[\frac{dc}{c - dc} \frac{\sin \omega \cos \omega}{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} \right]^2 = 1 + \phi \quad (5.26)$$

Como ϕ não é idênticamente nulo, constata-se desta última expressão que a partícula resultante se afasta de um elipsóide à medida que é consumida por difusão.

No entanto podemos mostrar que em certas condições a hipótese de que as partículas continuam a ser elipsóides não estará muito longe da verdade tendo nós assim um método simples de se saber a evolução aproximada da partícula.

Retomemos da eq. 5.26 o parâmetro ϕ

$$\phi = \left[\frac{dc}{c - dc} \frac{\sin \omega \cos \omega}{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} \right]^2$$

Se fizermos $dc = \Omega c$

$$\Phi = \left(\frac{\Omega}{1-\Omega} \right)^2 \left[\frac{\operatorname{sen} \omega \cos \omega}{\operatorname{sh}^2 u + \operatorname{sen}^2 \omega} \right]^2 \quad (5.27)$$

estando a função $\left[\frac{\operatorname{sen} \omega \cos \omega}{\operatorname{sh}^2 u + \operatorname{sen}^2 \omega} \right]^2$ apresentada na tabela 5.1. Do volume do elipsóide, eq. A5.2.3, sabemos que para o consumo de 1/2 carga $c=0,79c_i$ e para o consumo de 3/4 carga $c=0,63c_i$ pelo que na tabela 5.2 podemos concluir que $\Phi < 1$ e que a suposição de que as partículas continuam elipsóides é razoável desde que $\frac{b}{a} > 0,5$.

Na verdade, partículas de carvão ou coque com razões $\frac{b}{a} < 0,5$ aproximam-se mais de agulhas do que de elipsóides de revolução. Normalmente são bastante frágeis pelo que fracturam logo nas primeiros momentos da queima.

Uma maneira mais elegante de se determinar o campo de aplicabilidade da teoria é a seguir exposta.

Sabemos que partindo de uma partícula elipsóide de revolução à qual se "descasca" por difusão, uma camada de espessura

$$ds_u = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) dt}{\rho_c c \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \operatorname{sen}^2 \omega} \left(\ln \left| \operatorname{tgh} \frac{u}{2} \right| \right) \operatorname{sh} u} \quad (5.28)$$

conforme se conclui da eq. 5.15, a partícula resultante não é um elipsóide de revolução.

Pretendemos porém saber qual deverá ser a espessura a "descascar" a um dado elipsóide de revolução (o mesmo do caso anterior no início) para que a partícula resultante seja um novo elipsóide de revolução.

Continuando no plano zoy um ponto qualquer $P(z,y)$ passou para a posição $P^*(z-dz^*, y-dy^*)$ em que

$$dz^* = \frac{dz}{dc} \quad dc \quad (5.29-a)$$

$$e \quad dy^* = \frac{dy}{dc} \quad dc \quad (5.29-b)$$

sendo P^* ponto da superfície da nova partícula. Das relações de conversão de coordenadas obtemos por diferenciação

$$dz = chu \cos \omega \quad dc \quad (5.30-a)$$

$$dy = shu \operatorname{sen} \omega \quad dc \quad (5.30-b)$$

Se repararmos na demonstração anterior vemos que $\phi=0$ para $\omega=0$ e $\frac{\pi}{2}$, isto é os pontos dos polos obedecem à equação cartesiana da elipse independentemente da nova partícula ser ou não elipsóide. Assim sendo $\frac{da}{dt}$ e $\frac{db}{dt}$ são idênticas para os dois casos que pretendemos comparar. Como $\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt} \sqrt{a^2 - b^2}$ também $\frac{dc}{dt}$ é o mesmo nos dois casos.

Então das eqs. 5.18, 5.29-a e 5.30-a

$$dz^* = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \cos \omega dt}{\rho_c c \operatorname{sh}^2 u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.31)$$

e análogamente recorrendo a 5.18, 5.29-b e 5.30-b

$$dy^* = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \operatorname{sen} \omega dt}{\rho_c c \operatorname{sh} u \operatorname{ch} u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.32)$$

Sendo $dy^* = d\vec{s}_u^* | \hat{j}$ e $dz^* = d\vec{s}_u^* | \hat{k}$ então

$$d\vec{s}_u^* = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \operatorname{sen} \omega dt}{\rho_c c \operatorname{sh} u \operatorname{ch} u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \hat{j} + \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \cos \omega dt}{\rho_c c \operatorname{sh}^2 u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \hat{k} \quad (5.33)$$

e

$$|d\vec{s}_u^*| = ds_u^* \quad \text{pelo que} \quad \frac{ds_u^*}{dt} = \frac{M_c D_G (c_{As} - c_{A\infty}) \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \cos^2 \omega}}{\rho_c c \operatorname{sh}^2 u \operatorname{ch} u (\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)} \quad (5.34)$$

Para $\omega=0$, $\frac{ds_u^*}{dt} = \frac{da}{dt}$ e $\omega = \frac{\pi}{2}$, $\frac{ds_u^*}{dt} = \frac{db}{dt}$ como atrás foi dito.

Temos agora duas equações, uma referente à redução real do tamanho dum elipsóide em difusão pura, eq.5.15, e outra referente à redução aparente do tamanho desse mesmo elipsóide supondo que a partícula resultante continua a ser elipsóide, eq. 5.34.

O erro relativo da aproximação que consiste em supôr que a partícula se mantém sempre elipsoidal é dado em cada ponto da superfície por

$$\frac{\frac{ds_u^*}{dt} - \frac{ds_u}{dt}}{\frac{ds_u}{dt}} = \sqrt{\frac{\operatorname{sen}^2 \omega \cos^2 \omega}{\operatorname{sh}^2 u \operatorname{ch}^2 u}} + 1 - 1 \quad (5.35)$$

A equação 5.35 está apresentada na tabela 5.3 e novamente se conclui que para partículas com $\frac{b}{a} < 0,5$ a hipótese de que as partí

culas evoluem sempre em forma de elipsóide de revolução não é aceitável.

5.2.3 - Comparação entre a esfera e o elipsóide em difusão pura

Como foi referido inicialmente no estudo da evolução de partículas durante a queima a necessidade de simplificar a análise leva à suposição de que as partículas são esféricas. Pretendemos ter uma ideia dos erros cometidos na determinação dos parâmetros cinéticos e difusionais a partir dos dados experimentais, quando se faz tal simplificação.

Da análise já efectuada na secção 5.2 a comparação entre os caudais molares de difusão de uma partícula esférica e de uma partícula elipsoidal com idêntico volume obtivemos a eq. 5.14 na qual passamos a escrever $\dot{M}_{eli}$ no lugar de $\dot{M}_u$.

$$\frac{\dot{M}_{eli}}{\dot{M}_{esf}} = \frac{Sh_{eli}}{Sh_{esf}} = \frac{1}{(sh^2 u \operatorname{ch} u)^{1/3} (-\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|)}$$

Como se pode ver a taxa de consumo difere sendo maior para o elipsóide quanto mais excêntrica (menor b/a) a partícula for, o que se vê melhor na fig. 5.3.

Porém, quando na análise de dados experimentais tomamos as partículas como esféricas, vamos calcular um coeficiente de transferência para a partícula suposta esférica, $(k_{Gesf})_s$, que dê o mesmo consumo molar. Isto é,

$$A_{eli} k_{Geli} (c_{As} - c_{A\infty}) = A_{esf} (k_{Gesf})_s (c_{As} - c_{A\infty})$$

de onde se tira

$$(k_{Gesf})_s = k_{Geli} \frac{A_{eli}}{A_{esf}} \quad (5.36)$$

Da definição de k_{Geli} , eq. 5.10, e por substituição da relação entre d_{eq} e c , eq. A5.2.4, obtêm-se

$$\frac{D_G}{k_{Geli}} = \frac{(-\ln |\operatorname{tgh} \frac{u}{2}|) (sh^2 u + sh u \operatorname{ch}^2 u \operatorname{arc} \operatorname{sen} 1/\operatorname{ch} u) d_{eq}}{4 (sh^2 u \operatorname{ch} u)^{1/3}} \quad (5.37)$$

Como se conhece do Apêndice 5.2 a relação A_{eli}/A_{esf} , eq. A5.2.5,

das eqs. 5.36 e 5.37 obtêm-se finalmente

$$\frac{D_G}{(k_{Gesf})_s} = \frac{(-\ln |\tanh \frac{u}{2}|) (\text{sh}^2 u \text{ chu})^{1/3} d_{eq}}{2} \quad (5.38)$$

Esta é então a relação que se irá observar ao queimar elipsóides em difusão pura e interpretar os resultados como se de esferas se tratasse. Nas figs. 5.4 a 5.6 representam-se valores de D_G/k_G (que são equivalentes a l/K para a esfera) e de $D_G/(k_{Gesf})_s$ para elipsóides interpretados como esferas.

Pode-se concluir que do menor declive desta última representação o experimentador irá inferir, ao supor erradamente queima de esferas, valores de Sh (isto é de k_G) superiores aos verdadeiros. Porém o erro será apenas de 5% para $b/a = 0,5$ e cerca de 14% para $b/a = 0,25$.

Por sua vez $a, b, d_{eq}, (\frac{V}{A})_{esf}$ e $(\frac{V}{A})_{eli}$ variam com o consumo das partículas como se pode ver das figs. 5.7 a 5.9 em que se apresentam aqueles valores divididos por c_i .

$$\text{Note-se que } \frac{V_i - V}{V_i} = \frac{c_i^3 - c^3}{c_i^3} = 1 - \left(\frac{c}{c_i}\right)^3 \text{ pelo que}$$

$$c = c_i \sqrt[3]{1 - \frac{V_i - V}{V_i}}$$

em que c_i é a distância focal inicial, c é a distância focal num dado instante e V_i é o volume inicial da partícula.

Desta série de figuras conclui-se que para partículas pouco excêntricas as discrepâncias entre as partículas elipsóides e as esféricas são pequenas aumentando com a excentricidade. Chama-se a atenção para o facto de que apesar de se ter provado que abaixo de $\frac{b}{a} = 0,5$ a suposição de que as partículas se mantêm elipsóides não ser correcta, apresentamos nesta série de figuras algumas referentes a $b/a = 0,25$ pelo que é necessário encarar essas figuras com precaução.

5.3 - Controlo cinético puro

5.3.1 - Partículas isotérmicas

Na ausência de controlo difusional a concentração c_s do reagente à superfície da partícula é a mesma em todos os pontos e igual

a c_{∞} . Assim a taxa de consumo por unidade de área e por unidade de tempo (isto é a velocidade de reacção) é a mesma sobre toda a partícula. Isto se a temperatura à superfície for idêntica em todos os pontos.

A partícula é como que "descascada" continuamente tendo a casca a retirar a mesma espessura em todos os pontos. Como consequência a partícula à medida que arde vai tendo uma forma cada vez mais excêntrica.

Como

$$\frac{b}{a} > \frac{b-x}{a-x}$$

podemos concluir que $tghu = \frac{b}{a}$ diminui durante a queima.

Considerando uma partícula inicialmente com a forma de elipsóide pode determinar-se numericamente a evolução da sua forma de modo simples. Assim, num intervalo de tempo pequeno Δt a superfície vai regredir, deslocando-se cada ponto perpendicularmente à superfície de um valor

$$\Delta x \approx k_c c_s \Delta t$$

sendo aproximação tanto melhor quanto menor o intervalo Δt .

Do estudo numérico da evolução da forma de elipsóides com valores iniciais de $b/a = 0,75, 0,5$ e $0,25$ obtiveram-se as figs 5.10 a 5.12 que permitem conhecer as evoluções de $\frac{a}{c_i}$, $\frac{b}{c_i}$, $\frac{d_{eq}}{2c_i}$, $\left(\frac{V}{Ac_i}\right)_{esf}$ e $\left(\frac{V}{Ac_i}\right)_{eli}$ e compará-las com as referentes à difusão pura, respectivamente as figs. 5.7, 5.8 e 5.9.

A razão $\frac{a}{c_i}$ diminui mais lentamente do que na difusão pura enquanto que $\frac{b}{c_i}$ tem uma redução mais acentuada, constatando-se o alongamento das partículas como foi atrás referido.

Partindo de um elipsóide inicial, para a queima em controlo cinético existe uma sucessão de elipsóides de distância focal e razão b/a decrescentes como se vê da fig. 5.13.

A partir da análise numérica da evolução da forma do elipsóide em controlo cinético puro foi-se estudar qual o erro cometido ao interpretar a queima de elipsóides como sendo queima de esferas. Dos dados instantâneos (numéricos) pode-se tirar a taxa de queima de uma partícula elipsoidal,

$$R_{o\text{eli}} = 2A_{\text{eli}} K_{\text{eli}} c_p = A_{\text{eli}} k_c c_p \quad (5.39)$$

enquanto que para uma partícula esférica também em controlo cinético puro sabemos que

$$R_{o\text{esf}} = 2A_{\text{esf}} K_{\text{esf}} c_p = A_{\text{esf}} k_c c_p \quad (5.40)$$

A constante da reacção química é função da natureza da partícula, reacção química e temperatura da partícula que supomos idênticas para o elipsóide e para a esfera, não dependendo da sua forma geométrica. Isto é $k_{\text{celi}} = k_{\text{cesf}} = k_c$!

A taxa de consumo terá forçosamente de diferir entre o elipsóide e a esfera como se vê pela divisão da eq. 5.39 por 5.40 donde

$$\frac{R_{o\text{eli}}}{R_{o\text{esf}}} = \frac{A_{\text{esf}}}{A_{\text{eli}}} \quad (5.41)$$

Porém, ao se supor esférica uma partícula que na verdade tem a forma de elipsóide está-se a admitir, erradamente é claro, que ambas têm a mesma taxa de reacção. Isto é que

$$R_{o\text{eli}} = (R_{o\text{esf}})_s$$

passando-se a escrever as eqs. 5.39 e 5.40 como

$$R_{o\text{eli}} = 2A_{\text{eli}} K_{\text{eli}} c_p = A_{\text{eli}} k_{\text{celi}} c_p \quad (5.39')$$

e

$$(R_{o\text{esf}})_s = 2A_{\text{esf}} (K_{\text{esf}})_s c_p = A_{\text{esf}} (k_{\text{cesf}})_s c_p \quad (5.40')$$

com $k_c = k_{\text{celi}} \neq (k_{\text{cesf}})_s$ em que $(k_{\text{cesf}})_s$ é a constante da reacção química para o elipsóide suposto esférico.

Da "identidade" das taxas de reacção representadas pelas eqs. 5.39' e 5.40' tiramos da comparação entre os segundos membros e entre os terceiros membros daquelas igualdades.

$$\frac{\frac{1}{K_{\text{eli}}}}{\frac{1}{(K_{\text{esf}})_s}} = \frac{\frac{1}{k_{\text{celi}}}}{\frac{1}{(k_{\text{cesf}})_s}} = \frac{A_{\text{eli}}}{A_{\text{esf}}} \quad (5.42)$$

$\left(\frac{1}{k_{\text{esf}}}\right)_s$ é a resistência global para o elipsóide suposto esférico.

Na fig. 5.14 apresenta-se $\frac{\frac{1}{(K_{\text{esf}})_s}}{K_{\text{eli}}}$ em função de $\tanh = \frac{b}{a}$.

Das figs. 5.13 e 5.14 pode-se ver que em controlo cinético se adicionam dois problemas. Como à partida a partícula já não é esférica, $tgh u < 1$, a análise da partícula suposta esférica leva-nos a valores experimentais errados; o mesmo passa-se em controlo difusional. Em segundo lugar o afastamento dos resultados aumenta durante a reacção ($\frac{b}{a} = tgh u$ diminui durante a reacção) o que não acontecia na difusão pura ($\frac{b}{a} = tgh u$ é constante durante a reacção).

Para uma melhor clarificação deste aspecto retomemos a eq. 5.39

$$2 A_{eli} K_{eli} c_p = A_{eli} k_c c_p$$

de onde podemos obter

$$\frac{k_c}{2 K_{eli}} = 1 \quad (5.43)$$

enquanto para a suposição de que a partícula é esférica das eqs. 5.39' e 5.40' obtemos

$$\frac{k_c}{2 (K_{esf})_s} = \frac{A_{esf}}{A_{eli}} \quad (5.44)$$

Com estas duas igualdades, eqs. 5.43 e 5.44, obtemos uma representação adimensionalizada de $1/K$ e recorrendo à simulação numérica podemos apresentá-las na fig. 5.15. Observa-se agora melhor o erro cometido na suposição de que as partículas são esféricas e como este erro vai aumentando no decorrer da queima.

5.3.2 - Partículas não isotérmicas

Por analogia com a difusão pura estando a partícula elipsoidal em condições de condução pura (caso do leito fluidizado) vemos que a transferência de calor é mais elevada nos polos mais afastados tendendo para o mínimo nos polos mais próximos. Os polos afastados passarão a ter temperaturas mais baixas que os polos próximos sendo porém inicialmente a taxa de produção de calor a mesma em todos os pontos da superfície da partícula.

Como a taxa de reacção química é função exponencial da temperatura a que se dá essa reacção, o consumo de matéria será mais

elevado nos pontos mais próximos do centro da partícula. As partículas tendem a alongar-se mais rapidamente que na queima isotérmica podendo quebrar-se com mais antecedência. Passará a haver maior número de partículas com menores dimensões (aumenta-se assim a razão $\frac{A}{V}$) o que aumentará por sua vez a taxa de queima.

O erro cometido ao suporem-se esféricas partículas que o não são é ainda maior para a queima de partículas não isotérmicas.

Lógicamente em difusão pura esta questão não se põe dado a taxa de queima ser independente da temperatura das partículas.

5.4 - Conclusão

Da análise teórica levada a cabo neste capítulo tiramos as seguintes conclusões:

i) O modelo proposto para a queima em difusão pura permite constatar que partículas elipsóides com $b/a \geq 0,5$ evoluem tomando sempre a forma de elipsóides de revolução mantendo constante a razão entre eixos ($b/a = \text{constante}$) e reduzindo-se a distância focal c .

ii) Em controlo cinético puro as partículas evoluem também segundo elipsóides mas com redução da razão b/a e da distância focal c .

iii) A suposição de que as partículas elipsóides são esféricas leva a erros na obtenção dos valores experimentais da resistência global da reacção ($1/K$). Em controlo difusional este erro, função apenas de $tgh u = \frac{b}{a}$, é constante durante a queima. Para controlo cinético puro o erro é mais importante visto aumentar no decorrer da reacção com a diminuição de b/a , sendo ainda maior se as partículas não forem isotérmicas.

A invariância da forma de partículas sólidas durante a dissolução de partículas não esféricas e isométricas em leitos fluidizados líquido-sólido, Ballesteros et al. (1982), parece confirmar as conclusões aqui obtidas para o caso do controlo cinético puro. As observações daqueles autores mostram que a redução de tamanho é a mesma em todos os pontos da superfície das partículas. Isto parece ser incongruente pois sendo a dissolução controlada difusionalmente a taxa de consumo, de acordo com a teoria aqui postulada, deveria

variar de ponto para ponto da superfície.

Também de acordo com aqueles autores o movimento irregular das partículas num leito líquido-sólido permite equalizar os coeficientes de transferência de massa (por difusão) em todos os pontos da superfície levando àqueles resultados anômalos.

Capítulo Seis

6. Conclusões

Como resumo de um trabalho experimental levado a cabo num período aproximado de 3 anos e cuja discussão mais detalhada foi realizada em capítulos anteriores apresentam-se agora as conclusões primordiais a que se chegou, por ordem decrescente de importância.

(1) A fractura das partículas de carbono é o fenómeno mais importante que afecta negativamente a obtenção de resultados experimentais através de ensaios de queima de cargas de coques com cinzas desagregáveis. Consoante os coques empregues nos ensaios estes quebram segundo um dos seguintes padrões:

i) Quebra instantânea das partículas no momento da introdução da carga no leito;

ii) Quebra escalonada no desenrolar da combustão.

(2) Da análise instantânea para a obtenção de valores experimentais de l/K vs. d no início da queima, permitindo reduzir (ou eliminar) o efeito da fractura das partículas, chegou-se a um valor de $Sh=1$ muito próximo do valor teórico 2ϵ . Note-se que várias equipas de investigação chegaram a valores de Sh da ordem de 3, por nós também obtidos mas na "ignorância" da fractura. Isto poderá levantar dúvidas sobre a validade de valores de Sh tão elevados na gama dos tamanhos de partículas ensaiadas.

(3) Nas experiências com um coque produzido do carvão rejeitado da lavaria do Pejão verificou-se que as partículas queimam a tamanho constante. O núcleo vai sendo consumido enquanto se forma uma camada de cinza não desagregável envolvendo-o. Esta camada de cinza tem, no caso estudado, uma porosidade igual ou superior à da fase densa do leito que envolve a partícula; cria-se assim uma zona mais desafogada em torno do núcleo ainda não queimado da partícula.

(4) Verificaram-se as constatações experimentais de Ross (1979) relativas à competição entre a cinética e a difusão para o controlo da queima. A preponderância de um ou outro dos factores é não só função da temperatura do leito e tamanho das partículas mas também da natureza do combustível (coque).

(5) Para as partículas de cinza não desagregável a reacção heterogênea $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ tem lugar à superfície do núcleo enquanto que a oxidação do CO verifica-se à superfície exterior da partícula.

(6) As flutuações da temperatura do leito afectam a reprodutibilidade dos resultados experimentais de coques em que a cinética controla a reacção. A adição de areia fria, idêntica à constituinte do leito, foi técnica inédita e introduzida neste trabalho para controlar T_L dentro de limites apertados. Evita-se assim o embalo de T_L , motivado pela exotermicidade da combustão, e aumenta-se a reprodutibilidade dos ensaios.

(7) Para se avaliar a importância da forma das partículas sobre a obtenção de dados experimentais, com ensaios de queima de cargas de partículas não esféricas, mas que por simplicidade de análise são consideradas como tal, procedeu-se ao estudo teórico da queima de partículas elipsóides de revolução.

A comparação entre os valores obtidos para os elipsóides no conhecimento da sua verdadeira forma e os valores obtidos tomando-os por esferas permitiu constatar que:

i) Na queima em difusão pura de elipsóides com a razão (eixo menor)/(eixo maior) $\geq 0,5$ estes evoluem segundo uma sucessão de elipsóides com aquela relação entre eixos constante, mas de distância focal decrescente.

ii) Em controlo cinético puro as partículas evoluem também segundo elipsóides, mas de razão entre eixos e distância focal simultaneamente decrescentes.

iii) Ao se tomarem por esferas as partículas elipsóides obtêm-se um erro na obtenção de $1/K$ que se mantém constante durante a queima em difusão pura. Em controlo cinético puro o erro aumenta durante a queima com a redução da razão (eixo menor)/(eixo maior).

iv) O erro atrás referido é no entanto pequeno quando comparado com as imprecisões a que nos leva a não consideração da fractura das partículas constituintes da carga ao se obterem os dados experimentais.

(8) O aumento de reactividade observado em alguns dos coques empregues neste trabalho deve-se à oxidação lenta das partículas conduzindo a um incremento da área interna das mesmas.

Em partículas com cinza não desagregável não se detectou

qualquer efeito de oxidação lenta sobre a reactividade do coque.

(9) A equação de Field et al. (1967) satisfaz plenamente os valores obtidos para as constantes superficiais de reacção química (heterogênea) dos coques empregues.

(10) Do coque menos reactivo utilizado nos ensaios, isto é no caso em que o peso do controlo cinético foi máximo, pôde constatar-se que a ordem global da reacção (relativamente a c_p) é próxima da unidade.

Apêndice 1.1

As partículas componentes das cargas de coque que são quei madas em leito fluidizado têm normalmente formas irregulares mas para simplicidade de desenvolvimento são tomadas por esferas.

Consideremos uma dessas partículas de forma irregular e vo lume V_p . Define-se esfera equivalente à partícula como aquela que tem o mesmo volume V_p e cujo diâmetro d_i é dado por

$$d_i = \left(\frac{6 V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (A1.1.1)$$

Estamos a analisar o que se passa com uma dada partícula de uma carga no início da queima pelo que se emprega o índice i .

Se o "diâmetro" da partícula puder ser definido por qualquer outro modo (por exemplo por peneiração) e designado por dn_i (diâmetro nominal) o volume da partícula será

$$V_p = \phi_v \frac{\pi}{6} dn_i^3$$

de modo que $\phi_v = \left(\frac{d_i}{dn_i} \right)^3$ (A1.1.2)

é o factor de forma volumétrico, Kay e Nedderman (1974).

Numa dada carga de carbono m_c se as partículas que a constituem e que foram obtidas por peneiração fossem realmente esferas de diâmetro dn_i poderíamos afirmar que

$$m_c = N^* \rho_c \pi \frac{dn_i^3}{6} \quad (A1.1.3)$$

em que N^* seria o nº de partículas constituintes da carga.

Acontece porém que a massa m_c correspondem na verdade N' partículas, o que sabemos pela contagem das mesmas, pelo que

$$m_c = N' \rho_c \frac{\pi \bar{d}_i^3}{6} \quad (A1.1.4)$$

$\bar{d}_i$ é o verdadeiro diâmetro equivalente das partículas.

Dividindo A1.1.3 por A1.1.4 e atendendo à definição do factor volumétrico, A1.1.2

$$\phi_v = \left(\frac{d_i}{dn_i} \right)^3 = \frac{N^*}{N'} \quad (A1.1.5)$$

Para os diversos tamanhos dos coques empregues nos ensaios determinou-se ϕ_v contando-se as partículas componentes de várias cargas e comparando o valor obtido N' com o valor teórico correspondente a dn_i , N^* . Conhecidos ϕ_v e dn_i facilmente se determina o correspondente d_i .

Apêndice 3.1

Considere-se uma partícula de carbono porosa de raio R a queimar num meio qualquer que poderá ser um leito fluidizado

c_s é a concentração de reagente O_2 à superfície externa da partícula

Um balanço molar à partícula dá a seguinte equação

$$D_e \nabla^2 c_A - k_i S_v c_A = 0 \quad (A3.1.1)$$

para uma reacção de 1.^a ordem em c_A , que é a concentração do reagente na superfície interna (intrínseca) da partícula.

Desenvolvendo ∇^2 em coordenadas esféricas

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} - \frac{k_i S_v}{D_e} c_A = 0$$

que tem como redução geral

$$c_A = \frac{C_1}{r} \exp \left[-\sqrt{\frac{k_i S_v}{D_e}} r \right] + \frac{C_2}{r} \exp \left[\sqrt{\frac{k_i S_v}{D_e}} r \right]$$

e, para as condições de fronteira

$$\begin{aligned} r = R & \quad c_A = c_s \\ r \rightarrow 0 & \quad \frac{dc_A}{dr} = 0 \end{aligned}$$

a solução particular é, Statterfield (1970)

$$\frac{c_A}{c_s} = \frac{\text{sh}(\phi_s r/R)}{\frac{r}{R} \text{sh} \phi_s} \quad (A3.1.2)$$

em que $\phi_s = R \sqrt{\frac{S_v k_i}{D_e}}$ é o módulo de Thiele, ver Thiele (1939).

A taxa de reacção de uma partícula é igual à taxa de transferência de massa para essa partícula.

$$\dot{M}_C = 4\pi R^2 D_e \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R} = 4\phi_s \pi R D_e c_s \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right]$$

O fluxo molar de reagente gasoso

$$\dot{N}_C = \frac{\dot{M}_C}{4\pi R^2} = \frac{2 D_e \phi_s}{d} c_s \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right] \quad (A3.1.3)$$

em que $R=d/2$

Para o regime III de Wicke já sabemos que $\dot{N}_C = k_C c_s$ e igualando à equação anterior

$$k_C = \frac{2 D_e}{d} \left[\frac{\phi_s}{\tanh \phi_s} - 1 \right] \quad (A3.1.4)$$

Se toda a superfície interna da partícula porosa estivesse exposta ao reagente à concentração c_s , a taxa de queima seria

$$\dot{M}_C = \frac{4}{3} \pi R^3 k_i c_s S_v$$

Comparando com o valor obtido anteriormente para $\dot{M}_C$ concluímos que a eficiência de uma partícula será

$$\eta_p = \frac{3}{\phi_s} \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right] \quad (A3.1.5)$$

Valores elevados de η_p verificam-se para pequenas partículas, quando D_e aumenta ou $k_i S_v$ diminui. η_p é baixo para valores de R (ou d) elevados, $k_i S_v$ também elevados e D_e baixo.

Nos tamanhos habitualmente considerados em ensaios de queima em leito fluidizado (*) (1 a 5 mm) a eficiência das partículas é muito pequena, ver Smith (1972), pelo que ϕ_s é elevado e $\tanh \phi_s \rightarrow 1$

Da equação A3.1.4 teremos quando $\tanh \phi_s \rightarrow 1$

$$k_C = \frac{2 D_e}{d} [\phi_s - 1] \approx \frac{2 D_e}{d} \phi_s$$

isto é

$$k_C = (k_i S_v D_e)^{1/2} \quad (A3.1.6)$$

Basta pois substituir k_C nas expressões onde aparece pelo seu valor dado por A3.1.6 para se poder levar em conta a reactividade intrínseca das partículas.

(*) com os coques empregues nos ensaios ϕ_s é da ordem de 700.

Apêndice 3.2

Na simulação da queima de uma carga de carbono introduzida num leito com fragmentação instantânea das partículas para várias fracções de partículas com diferentes tamanhos começa-se por calcular a resistência global da fracção j .

Partindo da eq. 2.19

$$1/K_j = \frac{\phi d_j}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c} \quad (A 3.2.1)$$

Por outro lado da eq. 2.22 obtemos

$$k'_j = \frac{2\pi d_j^2 N_j K_j}{A_t U} \quad (A 3.2.2)$$

podendo-se obter o k' da carga

$$k' = \sum_j k'_j = \frac{2\pi}{A_t U} \sum_j d_j^2 K_j N_j \quad (A 3.2.3)$$

Conhecido k' e recorrendo à eq. 2.23 podemos determinar c_p porque

$$c_p = \frac{c_o}{k' + 1} \quad (A 3.2.4)$$

sendo c_p necessário mais adiante.

Novamente da eq. 2.22 obtemos

$$\frac{1}{K_s} = \frac{2\pi N_c d_s^2}{k' A_t U} \quad (A 3.2.5)$$

em que N_c é conhecido no início dos cálculos, d_s é o diâmetro suposto das partículas na ignorância da quebra, e dos primeiros cálculos é igual a d_i .

Também se calcula o verdadeiro valor de $1/K$ pela equação 3.6 como já vimos

$$\frac{1}{K} = \frac{2\pi \sum_j d_j^2 N_j}{k' A_t U} \quad (A 3.2.6)$$

Seguidamente calcula-se a redução de diâmetro que as partículas de cada fracção "sofrem" para se obter o novo diâmetro refe

rente a cada fracção, e também o novo diâmetro suposto por forma a retomar novamente os cálculos a partir da eq. A3.2.1.

De acordo com a equação 2.30 podemos escrever

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}t} (d_j) = \frac{48K c_p}{\rho_c} \quad (A3.2.7)$$

sendo K dado por A3.2.6 e c_p por A3.2.4. Obtém-se então Δd_j função de Δt arbitrado sendo a precisão da simulação tanto melhor quanto menor for Δt .

Conhecido o novo $d_j = (d_j)_{\text{antigo}} - \Delta d_j$, obtém-se o novo valor de d_s

$$d_s = \left(\sum_j^n d_j^3 \frac{N_j}{N_c} \right)^{1/3} \quad (A3.2.8)$$

iniciando-se novo ciclo de cálculos pela equação A3.2.1.

São precisamente os resultados $1/K_s$ vs. d_s obtidos das equações A2.5 e A3.2.8 que estão representados na fig. 3.15.

Nesta simulação faz-se uma suposição bastante discutível. Considera-se sempre que $\phi = \psi = 2$ mesmo quando $d_j < 1\text{mm}$ o que contraria as conclusões obtidas por Ross (1979). Pensamos porém que esta simplificação não invalida as conclusões gerais obtidas tanto mais que o peso das partículas $d_j < 1\text{mm}$ é reduzido.

Apêndice 4.1

Na determinação experimental da relação $1/K$ vs. d_c empregamos igualmente aos casos já estudados a expressão de Davidson e Harrison (1963)

$$\frac{c_H}{c_O} = \beta \exp(-X) + \frac{[1 - \beta \exp(-X)]^2}{k' + 1 - \beta \exp(-X)} \quad (A4.1.1)$$

vindo k' relacionado com a constante global da reação $1/K$ pela igualdade

$$k' = \frac{12 d_c^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (A4.1.2)$$

idêntica à expressão 2.22. Aqui apenas se emprega o diâmetro do núcleo d_c ao invés do diâmetro da partícula d .

Apêndice 4.2

Neste apêndice vamos determinar a expressão do tempo de queima de uma carga de partículas em que d_s é qualquer, isto é d_s pode ser $>$ $<$ ou $= d_i$.

O desenvolvimento teórico é idêntico ao caso particular apresentado em 4.6.2 até à eq.4.21 que aqui se apresenta

$$\left(c_o + \frac{\rho_c}{48 K} \frac{dd_c}{dt} \right) A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)] = - \frac{m_c d_c^2}{4 d_i^3} \frac{dd_c}{dt} \quad (A4.2.1)$$

Vamos agora introduzir $1/K$ definido pela equação 4.20

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d_c^2}{Sh D_G d_s} + \frac{\xi d_c (d_s - d_c)}{2 D_c d_s} + \frac{\psi}{k_c} \quad (A4.2.2)$$

Para maior compacidade na exposição que se segue vamos chamar $\theta = A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]$. Substituindo então A4.2.2 em A4.2.1

$$\left\{ c_o + \frac{\rho_c}{48} \frac{dd_c}{dt} \left[\frac{\phi d_c^2}{Sh D_G d_s} + \frac{\xi d_c (d_s - d_c)}{2 D_c d_s} + \frac{\psi}{k_c} \right] \right\} \theta = - \frac{m_c d_c^2}{4 d_i^3} \frac{dd_c}{dt} \quad (A4.2.2)$$

$$- \left[\frac{\rho_c d_c^2 \phi}{48 c_o d_s Sh D_G} + \frac{\rho_c d_c (d_s - d_c) \xi}{96 c_o D_c d_s} + \frac{\rho_c \psi}{48 c_o k_c} + \frac{m_c d_c^2}{4 c_o d_i^3 \theta} \right] dd_c = dt \quad (A4.2.3)$$

Introduzindo o parâmetro Z , tal que

$$Z = \frac{\text{volume de cinza formado}}{\text{volume de carbono queimação}} = \frac{d_s^3 - d_c^3}{d_i^3 - d_c^3}$$

$$d_s = \sqrt[3]{Z (d_i^3 - d_c^3) + d_c^3}$$

Substituindo em A4.2.3 e integrando

$$t = \left\{ \frac{-\phi \rho_c [Z (d_i^3 - d_c^3) + d_c^3]^{2/3}}{96 d_s Sh D_G c_o (1-Z)} - \frac{\xi \rho_c}{96 D_c c_o} \left[\frac{d_c^2}{2} - \frac{(Z (d_i^3 - d_i^3) + d_c^3)^{2/3}}{2 (1-Z)} \right] \right. \\ \left. - \frac{\psi \rho_c d_c}{48 k_c c_o} - \frac{m_c d_c^3}{12 d_i^3 c_o \theta} \right\} \quad \begin{matrix} d_c = d_c \\ d_c = d_i \end{matrix}$$

Se chamarmos $f=1-(\frac{d_c}{d_i})^3$ a fração queimada definida no capítulo 2, eq. 2.24, o tempo de queima desta fração virá dado por

$$t_f = \frac{\phi \rho_c d_i^2 [1-(Zf+1-f)^{2/3}]}{96 \text{ Sh } D_G c_o (1-Z)} + \frac{\xi \rho_c d_i^2 [(Zf+1-f)^{2/3} - Z - (1-Z)(1-f)^{2/3}]}{192 D_c c_o (1-Z)} + \frac{\psi \rho_c d_i [1-(1-f)^{1/3}]}{48 k_c c_o} + \frac{f m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \quad (\text{A 4.2.4})$$

Quando $Z \rightarrow 1$ obtêm-se da eq. A 4.2.4

$$t_f = \frac{\phi \rho_c d_i^2 f}{144 \text{ Sh } D_G c_o} + \frac{\xi \rho_c d_i^2 [\frac{1}{6} - \frac{(1-f)^{2/3}}{2} + \frac{1-f}{3}]}{96 D_c c_o} + \frac{\psi \rho_c d_i [1-(1-f)^{1/3}]}{48 k_c c_o} + \frac{f m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \quad (\text{A 4.2.5})$$

que é a eq. 4.21.

Quando $f \rightarrow 1$, $t_f \rightarrow t_q$ e obtemos também da eq. A 4.2.4

$$t_q = \frac{\phi \rho_c d_i^2 (1-Z^{2/3})}{96 \text{ Sh } D_G c_o (1-Z)} + \frac{\xi \rho_c d_i^2 (Z^{2/3} - Z)}{192 D_c c_o (1-Z)} + \frac{\psi \rho_c d_i}{48 k_c c_o} + \frac{m_c}{12 c_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} \quad (\text{A 4.2.6})$$

Apêndice 5.1

Para obtenção das coordenadas esferoidais oblongas recorre-se às coordenadas cilíndricas elípticas, ver fig. 5.2. As relações de conversão entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas cilíndricas elípticas, Spiegel (1969), são

$$z = c \operatorname{ch} u \cos \omega$$

$$y = c \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega$$

$$x = x$$

sendo $u \in [0; +\infty[$, $\omega \in [0; 2\pi[$ e $x \in]-\infty; +\infty[$.

Girando-se as curvas da fig. 5.2 em torno do eixo dos zz obtêm-se as seguintes relações entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esferoidais oblongas

$$x = c \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \cos \theta$$

$$y = c \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \operatorname{sen} \theta$$

$$z = c \operatorname{ch} u \cos \omega$$

com $u \in [0; +\infty[$, $\omega \in [0; \pi]$ e $\theta \in [0, 2\pi[$. A fig. 5.1 apresenta em detalhe como se obtêm estas equações de conversão.

Dessa mesma fig. 5.1 podemos definir um elemento de área de uma superfície qualquer $u=\text{constante}$ como

$$dA = \sqrt{(d\sqrt{x^2+y^2})^2 + (dz)^2} \sqrt{x^2+y^2} d\theta$$

Recorrendo às equações de conversão entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esferoidais oblongas,

$$dz = -c \operatorname{ch} u \operatorname{sen} \omega d\omega$$

$$dz^2 = c^2 \operatorname{ch}^2 u \operatorname{sen}^2 \omega (d\omega)^2$$

$$d\sqrt{x^2+y^2} = c \operatorname{sh} u \cos \omega d\omega$$

$$e \quad (d\sqrt{x^2+y^2})^2 = c^2 \operatorname{sh}^2 u \cos^2 \omega (d\omega)^2$$

pelo que

$$dA = c^2 \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \operatorname{sen}^2 \omega} d\omega d\theta \quad (A5.1.0)$$

Equação da continuidade

Partindo da equação da continuidade

$$\nabla \cdot \vec{N}_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0$$

em regime permanente ($\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$) e na ausência de reacções químicas $R_A = 0$, $\nabla \cdot \vec{N}_A = 0$, Bird et. al (1960), em que

$$\vec{N}_A = N_u \hat{e}_u + N_\omega \hat{e}_\omega + N_\theta \hat{e}_\theta$$

e

N_u = fluxo segundo u

N_ω = fluxo segundo ω

N_θ = fluxo segundo θ

$\hat{e}_u, \hat{e}_\omega$ e $\hat{e}_\theta$ = versores segundo as três coordenadas u, ω e θ .

Sokolnikoff et. al. (1966) apresentam informação detalhada sobre transformação de coordenadas. Após desenvolvimento conveniente da equação da continuidade, em coordenadas esferoidais oblongas

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{N}_A = & \frac{1}{c^3 (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega) (\text{sh} u \text{ sen} \omega)} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} [N_u c^2 \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} \right. \\ & \left. (\text{sh} u \text{ sen} \omega)] + \right. \\ & \left. \frac{\partial}{\partial \omega} [N_\omega c^2 \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega} (\text{sh} u \text{ sen} \omega)] + \frac{\partial}{\partial \theta} [N_\theta c^2 (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega)] \right\} = 0 \end{aligned}$$

(A5.1.1)

Lei de Fick

Considerando a lei de Fick na ausência de escoamento

$$\vec{N}_A = - D_G \nabla c_A$$

podemos desenvolvê-la em coordenadas esferoidais oblongas:

$$\begin{aligned} \nabla c_A = & \frac{1}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega}} \frac{\partial c_A}{\partial u} \hat{e}_u + \frac{1}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega}} \frac{\partial c_A}{\partial \omega} \hat{e}_\omega + \\ & + \frac{1}{c \text{sh} u \text{sen} \omega} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} \hat{e}_\theta \end{aligned} \quad (\text{A5.1.2})$$

e agora como

$$\vec{N}_A = N_u \hat{e}_u + N_\omega \hat{e}_\omega + N_\theta \hat{e}_\theta = -D_G \nabla c_A$$

desta igualdade e da eq. A5.1.2 tiramos as seguintes relações

$$N_u = - \frac{D_G}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega}} \frac{\partial c_A}{\partial u} \quad (\text{A5.1.3})$$

$$N_\omega = - \frac{D_G}{c \sqrt{\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega}} \frac{\partial c_A}{\partial \omega} \quad (\text{A5.1.3}')$$

$$N_\theta = - \frac{D_G}{c \text{sh} u \text{sen} \omega} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} \quad (\text{A5.1.3}''')$$

que são as 3 componentes da lei de Fick em coordenadas esferoidais oblongas.

Apêndice 5.2

Já foi definido no apêndice 5.1 o elemento de área de uma superfície de $u=\text{constante}$ em coordenadas esferoidais oblongas

$$dA = c^2 \operatorname{sh} u \operatorname{sen} \omega \sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \operatorname{sen}^2 \omega} d\omega d\theta$$

Para um dado $u=u_s$

$$\begin{aligned} A &= c^2 \operatorname{sh} u_s \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\omega=0}^{\pi} \operatorname{sen} \omega \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + \operatorname{sen}^2 \omega} d\omega d\theta \\ &= 2\pi c^2 \operatorname{sh} u_s \int_{\omega=0}^{\pi} \operatorname{sen} \omega \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + \operatorname{sen}^2 \omega} d\omega \end{aligned}$$

Fazendo-se uma mudança de variáveis

$$\cos \omega = t, \quad dt = -\operatorname{sen} \omega d\omega$$

$$\operatorname{sen} \omega = \sqrt{1 - \cos^2 \omega} = \sqrt{1 - t^2}, \quad d\omega = -\frac{dt}{\sqrt{1-t^2}}$$

é possível resolver o integral

$$\begin{aligned} A &= 2\pi c^2 \operatorname{sh} u_s \int_{t=1}^{-1} \sqrt{1-t^2} \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1-t^2} \frac{-dt}{\sqrt{1-t^2}} \\ &= -2\pi c^2 \operatorname{sh} u_s \left[\frac{t}{2} \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1-t^2} + \frac{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}{2} \operatorname{arc sen} \frac{t}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}} \right]_{-1}^{-1} \\ A &= -2\pi c^2 \operatorname{sh} u_s \left\{ \left[-\frac{1}{2} \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1-1} + \frac{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}{2} \operatorname{arc sen} \frac{-1}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}} \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{1}{2} \sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1-1} + \frac{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}{2} \operatorname{arc sen} \frac{1}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}} \right] \right\} \end{aligned}$$

Como o seno é uma função ímpar

$$\operatorname{arc sen} \frac{-1}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}} = -\operatorname{arc sen} \frac{1}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u_s + 1}}$$

Então a área da superfície de um elipsóide de revolução

$$A_{eli} = 2\pi c^2 (\text{sh}^2 u + \text{sh} u \text{ ch}^2 u \text{ arc sen } \frac{1}{\text{ch} u}) \quad (\text{A5.2.1})$$

onde por simplicidade se escreveu u ao invés de u_s .

Em coordenadas cartesianas $dV = dx dy dz$ e recorrendo às relações para transformações de coordenadas, Sokolnikoff et. al. (1966), obtém-se

$$dV = c^3 (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega) \text{sh} u \text{ sen} \omega du d\omega d\theta \quad (\text{A5.2.2})$$

em coordenadas esferoidais oblongas.

O volume de elipsóide de revolução será dado pela integração da eq. A5.2.2

$$V = c^3 \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\omega=0}^{\pi} \int_{u=0}^u (\text{sh}^2 u + \text{sen}^2 \omega) \text{sh} u \text{ sen} \omega du d\omega d\theta$$

$$V = 2\pi c^3 \int_{\omega=0}^{\pi} \int_{u=0}^u (\text{sh}^3 u + \text{sen}^2 \omega \text{sh} u) \text{sen} \omega du d\omega$$

e finalmente

$$V_{eli} = \frac{4}{3} \pi c^3 \text{sh}^2 u \text{ch} u \quad (\text{A5.2.3})$$

Se considerarmos uma esfera de volume idêntico ao do elipsóide de revolução

$$V_{esf} = \frac{\pi d_{eq}^3}{6} = V_{eli}$$

obtém-se

$$c = \frac{d_{eq}}{2} \frac{1}{3 \sqrt{\text{sh}^2 u \text{ch} u}} \quad (\text{A5.2.4})$$

relação entre a distância focal do elipsóide e o diâmetro da esfera de igual volume.

Também se pode demonstrar, atendendo a que

$$A_{esf} = \pi d_{eq}^2 \text{ e às eqs. A5.2.1, A5.2.3 e A5.2.4 que}$$

$$\frac{A_{\text{eli}}}{A_{\text{esf}}} = \frac{(\text{sh}^2 u + \text{sh} u \text{ch}^2 u \text{arc sen } \frac{1}{\text{ch} u})}{2 (\text{sh}^2 u \text{ch} u)^{2/3}} \quad (\text{A 5.2.5})$$

$$\left(\frac{V}{A}\right)_{\text{eli}} = \frac{2 c \text{sh}^2 u \text{ch} u}{3 (\text{sh}^2 u + \text{sh} u \text{ch}^2 u \text{arc sen } \frac{1}{\text{ch} u})} \quad (\text{A 5.2.6})$$

e finalmente que

$$\left(\frac{V}{A}\right)_{\text{esf}} = \frac{c (\text{sh}^2 u \text{ch} u)^{1/3}}{3} \quad (\text{A 5.2.7})$$

as quais são importantes ao se comparar o comportamento relativo de partículas esféricas e elipsoidais de igual volume.

Referências

- Anson, D. (1976), Prog. Energy Comb. Sci, 2, 61.
- Arthur, J.R. (1951), Trans. Faraday Soc., 42, 164.
- Avedesian, M.M. and Davidson, J.F. (1973), Trans. Inst. Chem. Engrs., 51, 121.
- Ballesteros, R.L., Riba, J.R. and Couderc, J.P. (1982), Chem. Engng. Sci, 37, 1639.
- Basu, P., Broughton, J. and Elliot, D.E. (1975), Institute of Fuel Symposium Series Nº 1: Fluidised Combustion, artigo A 3.
- Basu, P. (1977), Fuel, 56, 390.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. (1960), "Transport Phenomena", Wiley International Edition.
- Botteril, J.S.M. (1975), "Fluid-Bed Heat Transfer", Academic Press.
- Campbel, E. K. and Davidson, J.F. (1975), Institute of Fuel Symposium Series Nº 1: Fluidised Combustion, artigo A 2.
- Ceely, F. J. and Daman, E.C. (1981), Chap. 20, "Chemistry of Coal Utilization", 2nd Supp. Volume, Edited by Martin A. Elliot, John Wiley and Sons, p. 1325.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R. (1978), Journal of the Inst. of Fuel, December, 220.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R. (1979), artigo apresenta do no 68th National Meeting A.I. Ch. E., Houston.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R. (1980), Chem. Eng. Commun., 4, 705.
- Chirone, R., Cammarota, A., D'Amore M. and Massimilla, L. (1982), Proc 7th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, 1023, D.O.E., Philadelphia.

- Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F. and Harrison, D. (1977), Trans. Inst. Chem. Engrs., 55, 274.
- Davidson, J.F. and Harrison, D. (1963), "Fluidised Particles", Cambridge University Press.
- Dermican, N., Gibbs, B.B., Swithenbank, J. and Taylor D.S. (1978), Fluidization, Cambridge University Press, p. 270.
- Essenhigh, R.H. (1981), Chap.19, "Chemistry of Coal Utilization", 2nd Supp. Volume, Edited by Martin A. Elliot, John Wiley and Sons, p. 1153.
- Field, M.A., Gill, D.W., Morgan, B.B and Hawksley, P.G.W. (1967), "Combustion of Pulverized Coal", BCURA.
- Gasier, S.J., Forney, A.J., Hayme, W.B. and Kenny, R.F. (1975), Chem. Eng. Progress, 71, 147.
- Gibbs and Gregry (1971), "Carbonisation", Mills and Bond, London
- Hofer, L.J.H., Gussey, P. and Anderson, R. B. (1964), Journal of Catalysis, 3, 451.
- Hovmand, S., Freedman, W. and Davidson, J.F. (1971), Trans. Inst. Chem. Engrs., 49, 149.
- Howard, J.B., Williams, G.C. and Fine, D.H. (1973), Proc. 14th Symp. (Int.) on Combustion, p. 975, The Combustion Institute, Pittsburg.
- Hoy, R. and Kaye W.G. (1979), Journal Inst. of Energy, June, 86.
- Jones, J.F., Schmid, M.P., Eddinger, R.T. (1964), Chem. Eng. Prog., 60, 69.
- Kay, J.M. and Nedderman, R.N. (1974), "An Introduction to Fluid Mechanics and Heat Transfer", Cambridge University Press.
- Kossakowski, E.R. (1981), Ph. D. dissertation, University of Cambridge.
- Kunii, D. and Levenspiel, O. (1977), "Fluidization Engineering", Robert E. Krieger Publishing Co., New York.

- La Nauze, R.D., Duffy, G.J., Potter, E.C. and Bradshaw, A.V. (1980), Proc. 1980 International Fluidization Conference, p.151, Henniker, New Hampshire.
- La Nauze, R.D. and Junk, K. (1982), Proc. 19th Symp. (Int.) on Combustion, p.1087; The Combustion Institute, Pittsburg.
- La Nauze, R.D. (1982), "Fundamentals of Coal Combustion", C.S.I.R.O. Division of Fossil Fuels, a ser publicado.
- La Nauze, R.D. and Jung, K. (1983), Eighth Australian Fluid Mechanics Conference, University of Newcastle, N.S.W., artigo 5 C.
- Laurendeau, N.M. (1978), Prog. Energy Comb. Sci, 4, 221.
- Levenspiel, O. (1973), "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons.
- Mahajan, O.P., Yarzab, R. and Walker Jr, P.L. (1978), Fuel, 57, 643.
- Mahajan, O.P., Komatsu and Walker Jr, P.L. (1980), Fuel, 59, 3.
- Patel, M.S. (1979) Ph.D. dissertation, University of Cambridge.
- Pinho, C. (1980), M. Sc. Tech. dissertation, University of Sheffield.
- Roscoe, J. C., Witkowski, A.R. and Harrison, D. (1980), Trans. Inst. Chem. Engrs., 58, 69.
- Ross, I.B. (1979), Ph.D. dissertation University of Cambridge.
- Ross, I.B. and Davidson, J.F. (1979), Trans. Inst. Chem. Engrs., 57, 215.
- Ross, I.B., Patel M.S. and Davidson, J.F. (1981), Trans. Inst. Chem. Engrs. 59, 83.
- Ross, I.B. and Davidson, J.F. (1981), Trans. Inst. Chem. Engrs., 59, 108.
- Skinner, D.G. (1970), "The Fluidised Combustion of Coal", Mills & Bond Limited, London.
- Smith, I.W. and Tyler, R.J. (1972), Fuel, 51, 312.
- Smith, I.W. (1978), Fuel, 58, 409.

- Sokolnikoff, I.S. and Redheffer, R.M. (1966),
"Mathematics of Physics and Modern Engineering",
Mc Graw-Hill Kogakusha LTD.
- Spiegel, M.R. (1969), "Análise Vectorial", Ao Livro
Técnico S.A., Rio de Janeiro.
- Stanmore, B.R. and Jung K. (1983), "The Burnout Rates
of Brown Coal Char Particles in Fluidised Bed
Combustors", Dep. Chem. Engineering, University of
Melbourne. A ser publicado.
- Statterfield, C.N. (1970), "Mass Transfer in Heterogeneous
Catalysis", M.I.T. Press, Cambridge, Massachussets.
- Szekely, J., Evans, J.W. and Sohn, H.Y. (1976),
"Gas - Solid Reactions", Academic Press.
- Thiele, E. W. (1939), Ind. Eng. Chem., 31, 7.
- Thomas, J.M. and Thomas, W.J. (1967), "Introduction to
the Principles of Heterogeneous Catalysis",
Academic Press.
- Tomeczek, J. (1979), Trans. Inst. Chem. Engrs., 57, 215.
- Turnbull, E. (1983), Ph. D. dissertation,
University of Cambridge.
- Turnbull, E., Kossakowski, E.R. Davidson, J.F.,
Hoper, R.B., Blakshaw, H.W. and Goodger, P.T.Y.
(1983), "The Effect of Pressure on the Combustion
of Char in Fluidised Beds". A ser publicado.
- Van der Held, E.F.M. (1961), Chem. Engng. Sci., 14, 360.
- Van Krevelen, D.W. (1961), "Coal - Typology - Chemistry - Physics
- Constitution", Elsevier Publishing Company.
- Vogel, G.D., Swift, W.M., Montagna, J.C., Lene, J.F. and
Jonke, A.A. (1975), Inst. Fuel Symposium
Series Nº1: Fluidised Combustion, artigo D3.
- Waters, P.L. (1975), Inst. Fuel Symposium Series Nº 1:
Fluidised Combustion, artigo C6.

- Weinberg, F.J. (1979), "Selected Papers from Prog. in Energy and Comb. Science", Student Edition 1, Ed. N.A. Chigier, p.17.
- Wheeler, A. (1951), Adv. Catalysis, 3, 249.
- Wicke (1955), Proc. 5th Symp. (Int.) on Combustion, p.245, The Combustion Institute, Pittsburg.
- Yasinsky, J.B. (1979), Combustion, February, p.15 .
- Yates, J.G. and Walker, P.R. (1978), Fluidization, Cambridge University Press, p.241 .
- Zabrodsky, S.S. and Parma, A.C. (1975), Inst. of Fuel Symposium Series Nº 1 : Fluidised Combustion, artigo B 5.

Tabela 1.1

Coque A - Coque resultante da carbonização de antracite inglesa a 1223K durante 1h em corrente de N_2 (1,5l/min a P.T.N.).

Análise imediata (em massa)

H_2O -----	vestígios
Carbono fixo -----	80,02 %
Cinzas -----	12,47 %
Matérias voláteis ---	7,51 %

Densidade

Referência da amostra	Densidade da partícula, ρ_p	Massa de C por unidade de vol. da partícula (g/cm^3), ρ_c
A 1,1	1,695	1,356
A 1,55	1,678	1,343
A 2,19	1,682	1,346
A 3,1	1,763	1,411
Valores médios	1,705	1,364

Área intrínseca

Área B.E.T. com N_2 a 77K

Coque A1,1 - Área = $1,4m^2/g$, com $\rho_p = 1695 kg/m^3$
 calculou-se $S_v = 2,37 \times 10^6 m^2/m^3$.

Tabela 1.2

Coque B - Coque resultante da carbonização de antracite do Pejão a 1223K durante 1h em corrente de N_2 (1,5 l/min a P.T.N.).

Análise imediata (em massa)

H_2O -----	vestígios
Carbono fixo -----	83,62 %
Cinzas -----	11,89 %
Matérias voláteis ---	3,49 %

Densidade

Referência da amostra	Densidade da partícula ρ_p	Massa de C por unidade de vol. da partícula (g/cm^3), ρ_c
B 1,1	1,790	1,500
B 1,55	1,720	1,400
B 2,19	1,710	1,430
B 3,1	1,740	1,450
Valores médios	1,740	1,455

Área intrínseca

Área B.E.T. com N_2 a 77K.

Coque B1,1 - Área = $0,47m^2/g$, com $\rho_p = 1790 kg/m^3$
 calculou-se $S_v = 8,41 \times 10^5 m^2/m^3$.

Tabela 1.3

Coque C - Coque resultante da carbonização de rejeitado da lavaria do Pejão a 1223K durante 1h em corrente de N₂ (1,5 l/min a P.T.N.).

Análise imediata (em massa)

	C 1,1	C1,55	C2,19	C3,1
H ₂ O	vestígios	vestígios	vestígios	vestígios
Carbono fixo	60,65 %	61,35 %	63,49 %	52,09 %
Cinzas	36,52 %	36,19 %	33,49 %	45,54 %
Matérias voláteis	2,83 %	2,46 %	3,02 %	2,37 %

Densidade

Referência da amostra	Densidade da partícula, ρ_p	Massa de C por unidade de vol. da partícula (g/cm ³), ρ_c
C 1,1	1,340	0,813
C 1,55	1,292	0,793
C 2,19	1,304	0,828
C 3,1	1,290	0,672

Valores médios	1,307	0,777
Cinza do coque C	1,151	

Área intrínseca

Área B.E.T. com N₂ a 77K.

Coque C 1,1 - Área = 1,0m²/g, com $\rho_p = 1340 \text{ kg/m}^3$
 calculou-se $S_v = 1,34 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Cinza - Área = 2,4m²/g, com $\rho_p = 1151 \text{ kg/m}^3$
 calculou-se $S_v = 2,76 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Tabela 1.4

Coque D - Coque resultante da carbonização de antracite do Pejão a 1273K durante 1h em corrente de N_2 (1,5 l/min a P.T.N.).

Análise imediata (em massa)

	D 1,1	D 1,55	D 2,19	D 3,1
H_2O	nulo	nulo	nulo	nulo
Carbono fixo	83,61 %	83,45 %	84,87 %	84,32 %
Cinzas	12,28 %	13,58 %	12,26 %	13,23 %
Matérias voláteis	4,11 %	2,97 %	2,87 %	2,45 %

Densidade

Referência da Amostra	Densidade da partícula, ρ_p	Massa de C por unidade de vol. da partícula (g/cm^3), ρ_c
D 1,1	1,434	1,199
D 1,55	1,437	1,199
D 2,19	1,430	1,214
D 3,1	1,399	1,180

Valores médios	1,425	1,198
----------------	-------	-------

Tabela 1.5Diâmetros efectivos iniciais, d_i (mm)

d_{ni} coque (mm)	0,77	0,92	1,1	1,55	2,19	3,1
A	-	-	1,08	1,48	2,13	3,01
B	-	-	1,03	1,52	2,12	3,09
C	-	-	1,22	1,77	2,45	3,76
D	0,83	0,96	1,20	1,68	2,43	3,43

Tabela 1.6

Valor teórico de X

T_L (K)	U (mm/s)	$\bar{d}_{eb}$ (mm)	X
1173	300	30,7	6,8
1173	500	39,6	4,61
1223	313	32,1	5,11
1273	326	33,0	4,58

$\bar{d}_{eb}$ - diâmetro equivalente das bolhas para $h=H_{mf}/2$ calculado pela eq. 1.1, Darton et al. (1977). X - número de vezes que uma bolha troca o seu volume calculado pela eq. 1.2, Hovmand et al. (1971), também denominado factor de varrimento.

Tabela 2.1

Coque A - Numa carga com $d_{ni} = 1,55 \text{ mm}$ obteve-se:

Intervalo	% do nº total partículas
0,9 — 1,3 mm	12,9 %
1,3 — 1,7 mm	74,2 %
1,7 — 2,1 mm	12,9 %

Coque A - Numa carga com $d_{ni} = 3,1 \text{ mm}$ obteve-se:

Intervalo	% do nº total partículas
2 — 2,4 mm	5,08 %
2,4 — 2,8 mm	18,64 %
2,8 — 3,2 mm	52,54 %
3,2 — 3,6 mm	13,56 %
3,6 — 4 mm	10,17 %

Tabela 2.2

Resultados obtidos dos valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173\text{ K}$

Coque	U (mm/s)	Sh		k_c (m/s)	$T_P^{(x)}$ (K)
		$\phi = 2$	$\phi = 1$		
A	300	2,97	1,49	0,440	1253,5
A	500	6,80	3,40	0,293	1221,1
B	300	3,30	1,65	0,142	1167,5
B	500	3,22	1,61	0,155	1173,5

(x) Da eq. proposta por Field et al. (1967).

Tabela 2.3

Resultados obtidos dos valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d em ensaios s.c. T_L a $T_L = 1173\text{ K}$

Coque	U (mm/s)	Sh		k_c (m/s)	$T_P^{(x)}$ (K)
		$\phi = 2$	$\phi = 1$		
A	300	3,18	1,69	0,343	1233
A	500	4,19	2,09	0,298	1222
B	300	valores incongruentes			
B	500	valores incongruentes			

Tabela 2.4

Resultados obtidos dos valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d em ensaios c.c. T_L e $T_L = 1223$ e $1273K$

	Coque	U (mm/s)	Sh		k_c (m/s)	$T_P^{(*)}$ (K)
			$\phi = 2$	$\phi = 1$		
T_L 1223K	A	313	2,174	1,087	1,066	1330
	B	313	1,460	0,730	0,566	1274
T_L 1273K	A	326	2,841	1,421	1,118	1334
	B	326	1,615	0,807	1,016	1326

(*) Da eq. proposta por Field et. al. (1967)

Tabela 2.5

Resistência global da reacção $1/K$ a 85% de queima vs. a recuperação de carbono

Coque	d_{ni} (mm)	m_c (g)	$f_{m\acute{a}x}$ (%)	$1/K$ a 85% (s/m)	Coque	d_{ni} (mm)	m_c (g)	$f_{m\acute{a}x}$ (%)	$1/K$ a 85% (s/m)
A	1,1	2,8	85,4	12,35	B	1,1	8,36	86,2	31,49
A	1,1	4,0	87,1	11,52	B	1,1	0,84	88,2	21,64
A	1,55	0,8	90,4	9,79	B	1,55	2,93	89,7	18,23
A	1,55	4,0	85,6	12,83	B	1,55	1,67	90,7	19,63
A	2,19	2,8	86,0	12,29	B	2,19	1,67	93,2	17,37
A	2,19	8,0	86,1	16,78	B	2,19	8,36	89,5	20,16
A	3,1	0,8	93,0	13,39	B	3,1	2,93	87,8	24,02
A	3,1	2,8	87,1	16,97	B	3,1	0,84	91,8	18,04

Ensaio efectuado c.c. T_L , $T_L = 1173K$ e $U = 300$ mm/s

Tabela 2.6

Resultados da análise integral de ensaios c.c. T_L (2^a série)

Coque	T_L (K)	U (mm/s)	D_e $t_{0,5(o)}$ d_i				D_e $t_{0,85(o)}$ d_i			
			Sh		k_c (m/s)	$T_P^{(*)}$ (K)	Sh		k_c (m/s)	$T_P^{(*)}$ (K)
			$\phi = 2$	$\phi = 1$			$\phi = 2$	$\phi = 1$		
A	1173	300	11,94	5,97	0,246	1208	4,14	2,07	0,213	1196
A	1173	500	126,1	63,05	0,212	1196	5,80	2,90	0,474	1206
B	1173	300	5,23	2,61	0,094	1139	∞	∞	0,083	1131
B	1173	500	4,63	2,31	0,105	1147	10,28	5,14	0,101	1144
A	1223	313	7,74	3,87	0,107	1148	2,38	1,19	0,502	1264
A	1273	326	10,56	5,28	0,411	1248	4,08	2,04	0,320	1228
B	1223	313	1,876	0,938	0,258	1211	1,722	0,861	0,211	1196
B	1273	326	2,03	1,01	0,402	1246	1,73	0,87	0,462	1258

(*) Calculados pela equação de Field et. al. (1967)

Tabela 3.1

Coque	T_L (K)	U (mm/s)	Sh		k_c (m/s)	(*) T_P (K)	C_O (%)
			$\phi = 2$	$\phi = 1$			
A	1173	300	3,48	1,74	0,764	1300	21
A	1173	300	3,03	1,51	0,574	1276	5
B	1173	300	1,160	0,58	15,26	1626	21
B	1173	300	1,047	0,52	1,081	1331	5

(*) Calculado a partir da eq. proposta por Field et.al (1967)

Tabela 3.2

Evolução da fractura do coque D durante a queima

$\bar{r}$ (3)	$\frac{\bar{d}_s}{\bar{d}_i}$	Sh_s	k_{cs}	σ	$\frac{k_{cs}}{k_c}$	$\frac{\bar{d}}{\bar{d}_i}$
12,5	0,96	1,536	0,147	2,506	1,131	0,70
25	0,91	1,636	0,160	2,349	1,231	0,68
37,5	0,85	1,780	0,163	2,861	1,254	0,60
50	0,74	2,349	0,150	3,928	1,154	0,33
62,5	0,72	2,554	0,149	11,07	1,140	0,32

Admitiu-se $Sh=1$, $k_c = 0,13$ m/s

Tabela 4.1

Valores obtidos de $(1/K)_i$ vs. d_i para o coque C

T_L (K)	U (mm/s)	c_O (%)	Sh		k_c (m/s)
			$\phi = 2$	$\phi = 1$	
1173	300	21	1,463	0,732	0,081
1173	500	21	1,533	0,767	0,085
1173	300	5	2,275	1,138	0,090
1223	313	21	2,004	1,002	0,093
1273	326	21	1,486	0,443	0,203

Tabela 4.2

Valores obtidos para a difusividade equivalente na camada de cinza.

T_L (K)	U (mm/s)	c_O (%)	D_C (m^2/s)			Sh	D_G (m^2/s)
			$\phi=\xi=2$	$\phi=\xi=1$	$\phi=2;\xi=1$		
1173	300	21	$-1,16 \times 10^{-3}$	$-43,81 \times 10^{-6}$	$-5,82 \times 10^{-4}$	1,5	209×10^{-6}
			$-7,615 \times 10^{-5}$	$94,77 \times 10^{-6}$	$-3,807 \times 10^{-5}$	1	
1173	500	21	165×10^{-6}	$27,27 \times 10^{-6}$	$82,49 \times 10^{-6}$	1,5	209×10^{-6}
			$-1,61 \times 10^{-4}$	$40,99 \times 10^{-6}$	$-8,05 \times 10^{-5}$	1	
1173	300	5	$34,53 \times 10^{-6}$	$12,13 \times 10^{-6}$	$17,26 \times 10^{-6}$	1,5	209×10^{-6}
			$59,92 \times 10^{-6}$	$28,49 \times 10^{-6}$	$29,96 \times 10^{-6}$	1	
1223	313	21	$-6,043 \times 10^{-5}$	$51,04 \times 10^{-6}$	$-3,02 \times 10^{-4}$	1,5	224×10^{-6}
			$-7,63 \times 10^{-5}$	$122,8 \times 10^{-6}$	$-3,315 \times 10^{-5}$	1	
1273	326	21	$64,71 \times 10^{-6}$	$19,09 \times 10^{-6}$	$32,35 \times 10^{-6}$	1,5	239×10^{-6}
			$211,8 \times 10^{-6}$	$24,02 \times 10^{-6}$	1059×10^{-6}	1	

Tabela 5.1

Tabela de $\left[\frac{\operatorname{sen} \omega \cos \omega}{\operatorname{sen}^2 \omega + \operatorname{sh}^2 u} \right]^2$

$\omega \backslash \operatorname{tgh} u$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0,9	0	0,002	0,005	0,09	0,011	0,010	0,007	0,004	0,001	0
0,8	0	0,009	0,029	0,046	0,051	0,043	0,029	0,015	0,004	0
0,75	0	0,017	0,052	0,08	0,084	0,069	0,045	0,022	0,006	0
0,7	0	0,030	0,089	0,128	0,128	0,101	0,064	0,030	0,008	0
0,6	0	0,083	0,224	0,284	0,255	0,184	0,109	0,049	0,012	0
0,5	0	0,221	0,509	0,551	0,435	0,286	0,160	0,070	0,017	0
0,4	0	0,601	1,093	0,966	0,665	0,401	0,212	0,090	0,022	0
0,3	0	1,756	2,216	1,540	0,925	0,516	0,260	0,107	0,026	0
0,25	0	3,120	3,063	1,870	1,053	0,568	0,281	0,115	0,027	0
0,2	0	5,670	4,104	2,204	1,172	0,614	0,299	0,121	0,029	0
0,1	0	18,05	6,396	2,772	1,353	0,680	0,325	0,129	0,030	0

Tabela 5.2

Valores de ϕ

$\omega \backslash \operatorname{tgh} u$	0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	
0,5	0	0,016	0,036	0,039	0,031	0,020	0,01	0,005	0,0012	0	$\Omega = 0,21$
0,5	0	0,076	0,176	0,190	0,150	0,10	0,04	0,024	0,006	0	$\Omega = 0,37$

Tabela 5.3

Tabela de $\frac{ds_u^*}{dt} - \frac{ds_u}{dt}$

$\frac{u}{tgh u}$	0°-90°	10°-80°	20°-70°	30°-60°	40°-50°	45°
0,9	0	0,0007	0,0023	0,0042	0,0054	0,0056
0,8	0	0,0030	0,0104	0,0188	0,0243	0,025
0,75	0	0,0050	0,0174	0,0314	0,0404	0,0417
0,7	0	0,0077	0,0270	0,0486	0,0624	0,0643
0,6	0	0,0165	0,0571	0,1015	0,1295	0,1333
0,5	0	0,0324	0,1101	0,1924	0,2432	0,2500
0,4	0	0,0625	0,2065	0,3516	0,4385	0,4500
0,3	0	0,1265	0,3966	0,6508	0,7475	0,8167
0,25	0	0,1880	0,5661	0,9070	1,100	1,125
0,2	0	0,2938	0,8384	1,306	1,566	1,600
0,1	0	0,9663	2,335	3,402	3,976	4,050

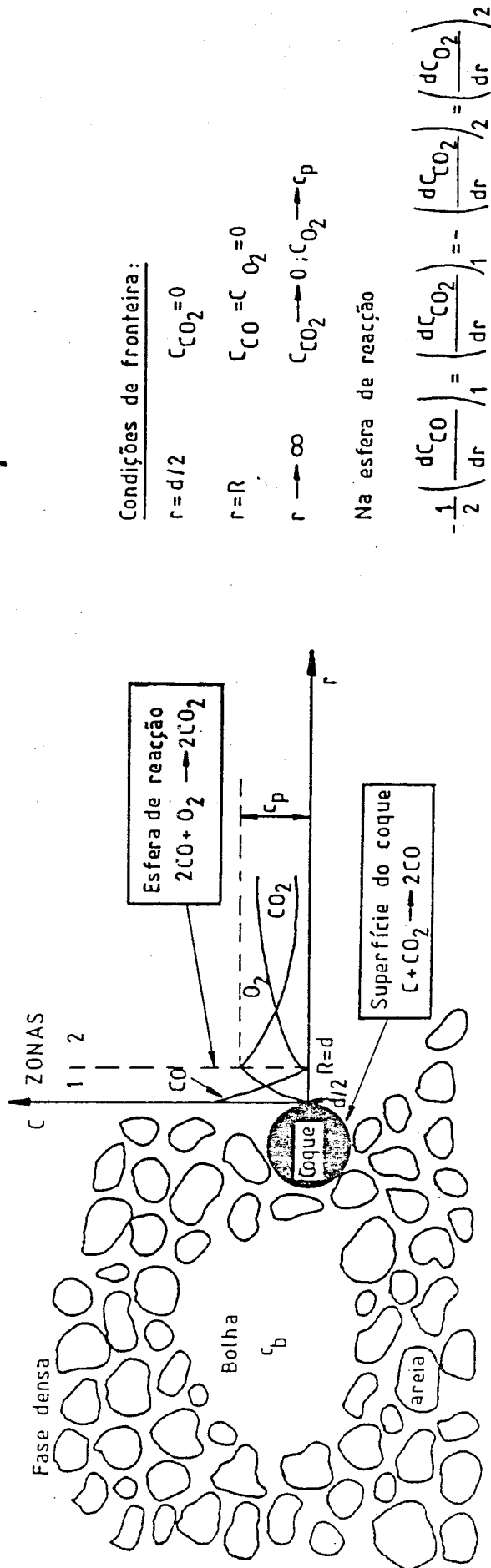
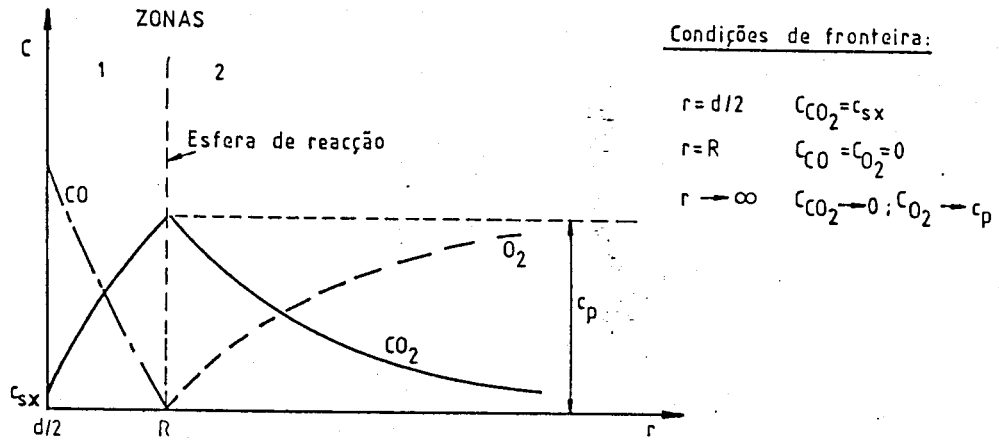


Fig. 1.1 - Modelo de Avedesian. Condições de fronteira conforme apresentado por Avedesian et al. (1973).

Modelo de Avedesian modificado - Modelo 1



Combustão directa e completa à superfície - Modelo 2

Combustão directa e incompleta à superfície - Modelo 3

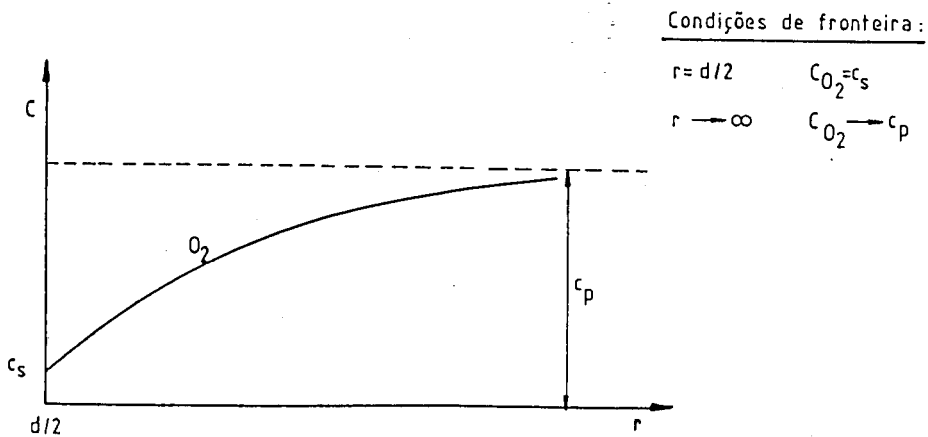


Fig. 1.2 - Modelos de queima propostos por Ross (1979).

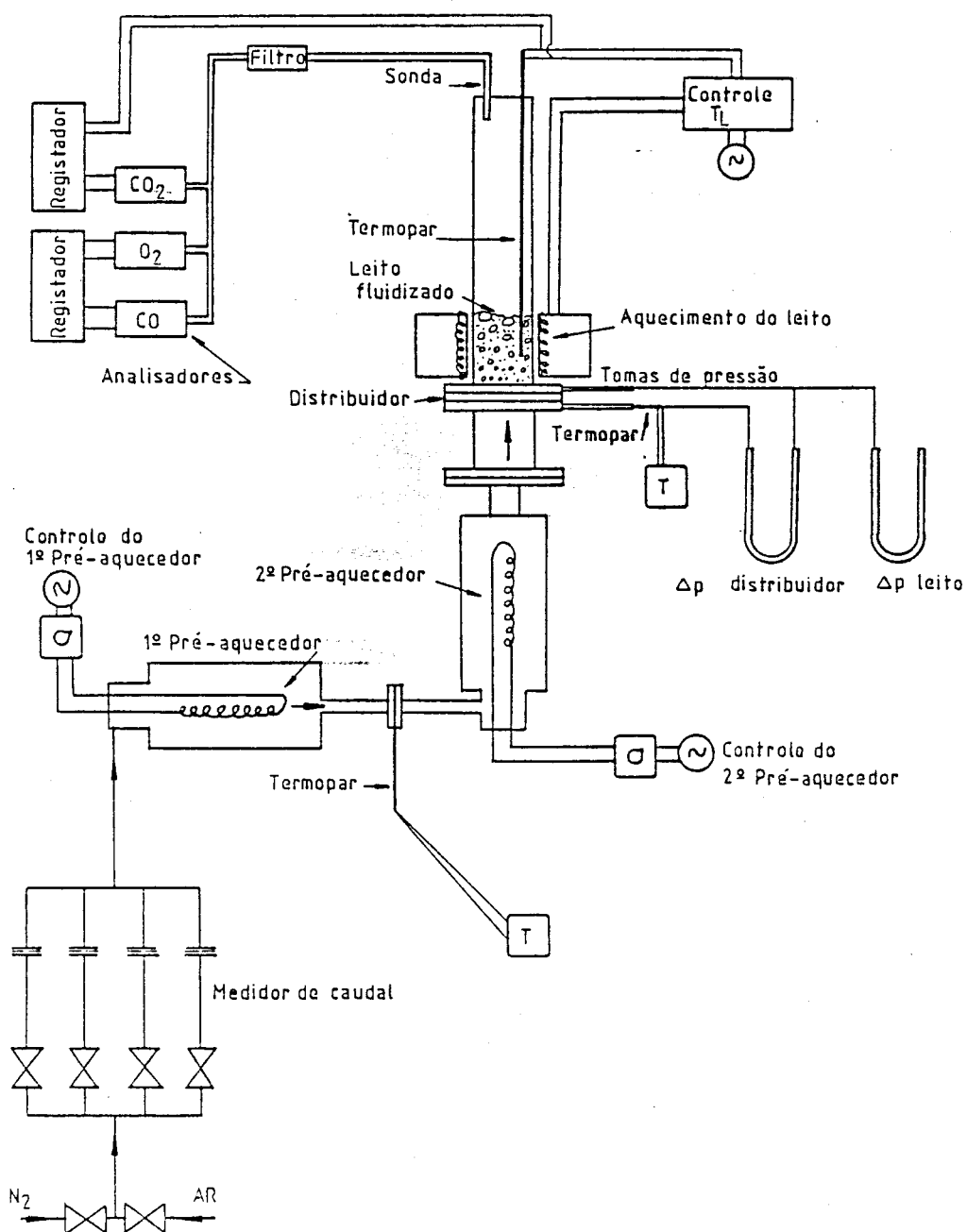


Fig. 1.3 - Diagrama esquemático da instalação.

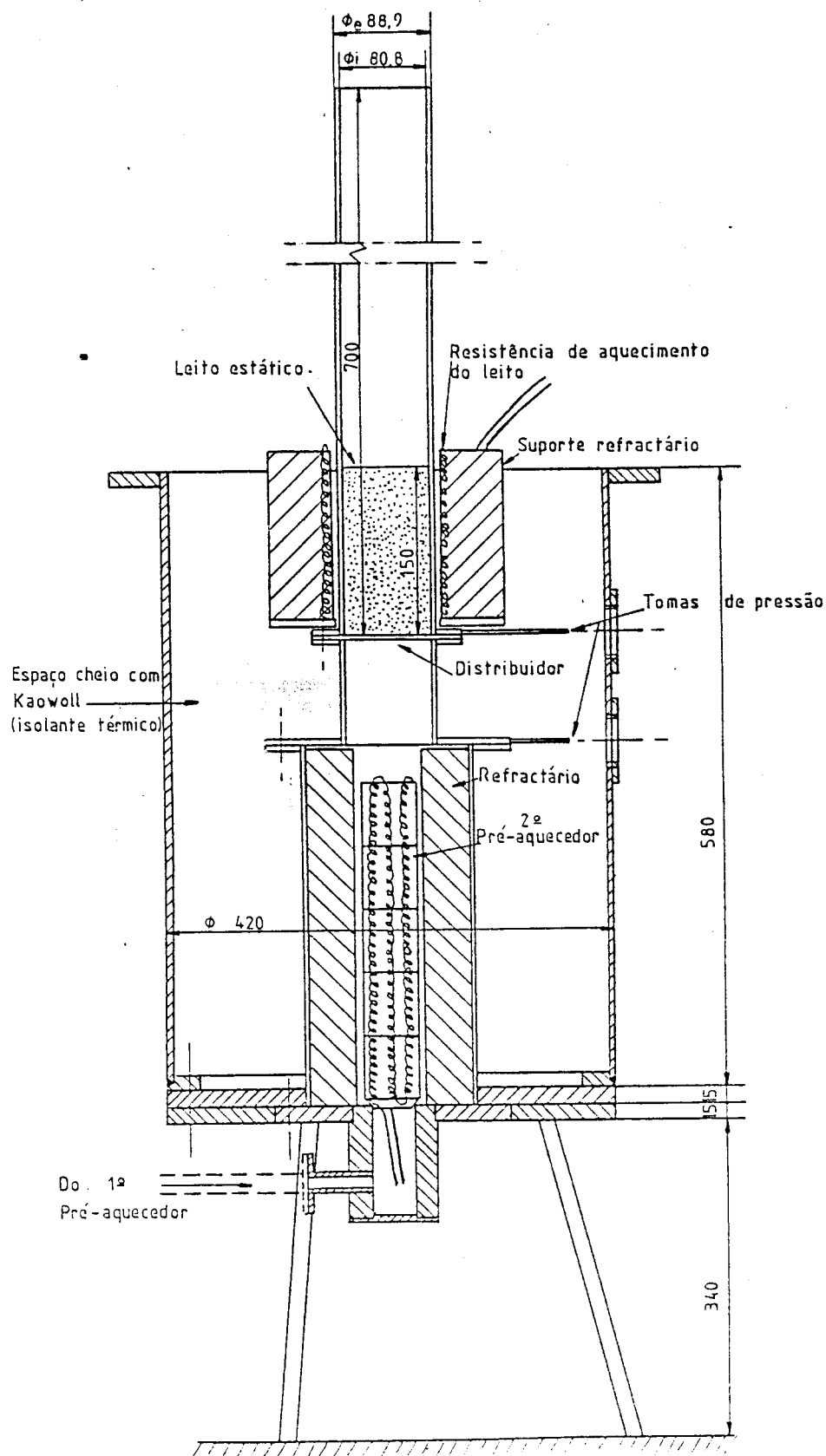


Fig. 1.4 - Detalhe do queimador em leito fluidizado.

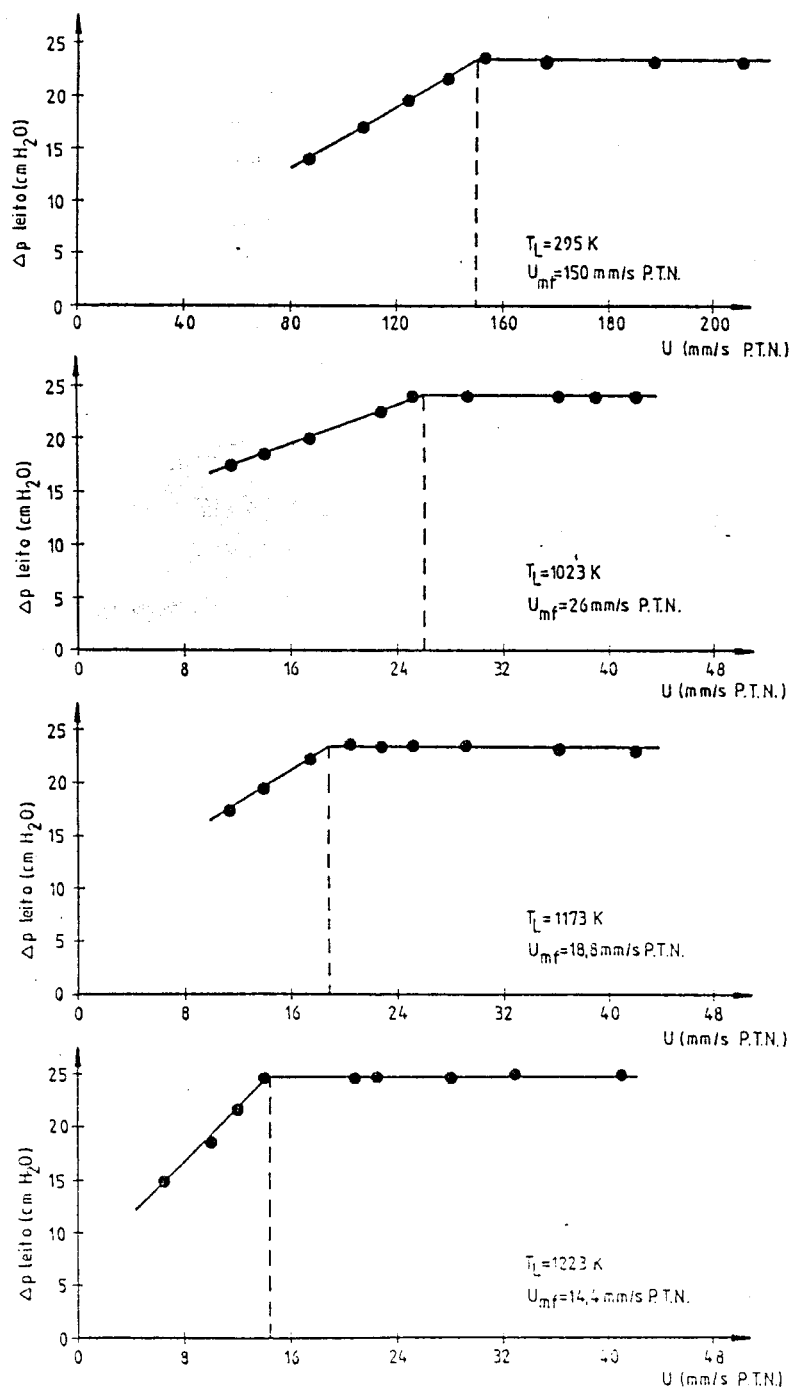


Fig. 1.5 - Δp vs. U para o leito fluidizado de areia de $d_a = 0,46 \text{ mm}$ e $H_{mf} = 150 \text{ mm}$.

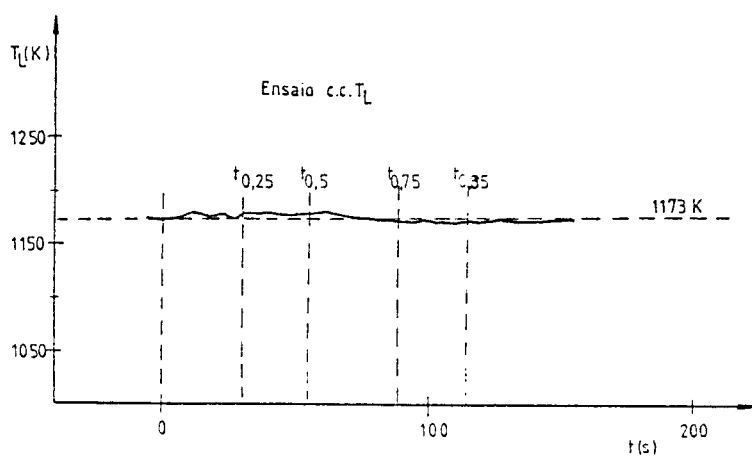
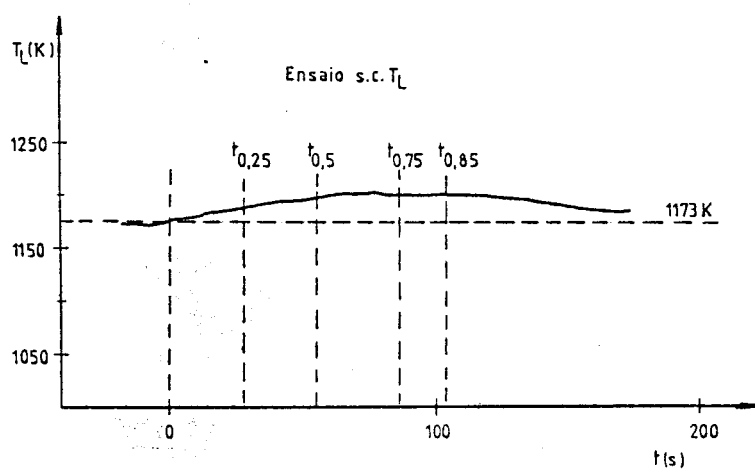


Fig. 2.1 - Evolução da temperatura do leito T_L , para ensaios de queima de cargas de coque A sem e com controlo rigoroso de T_L .

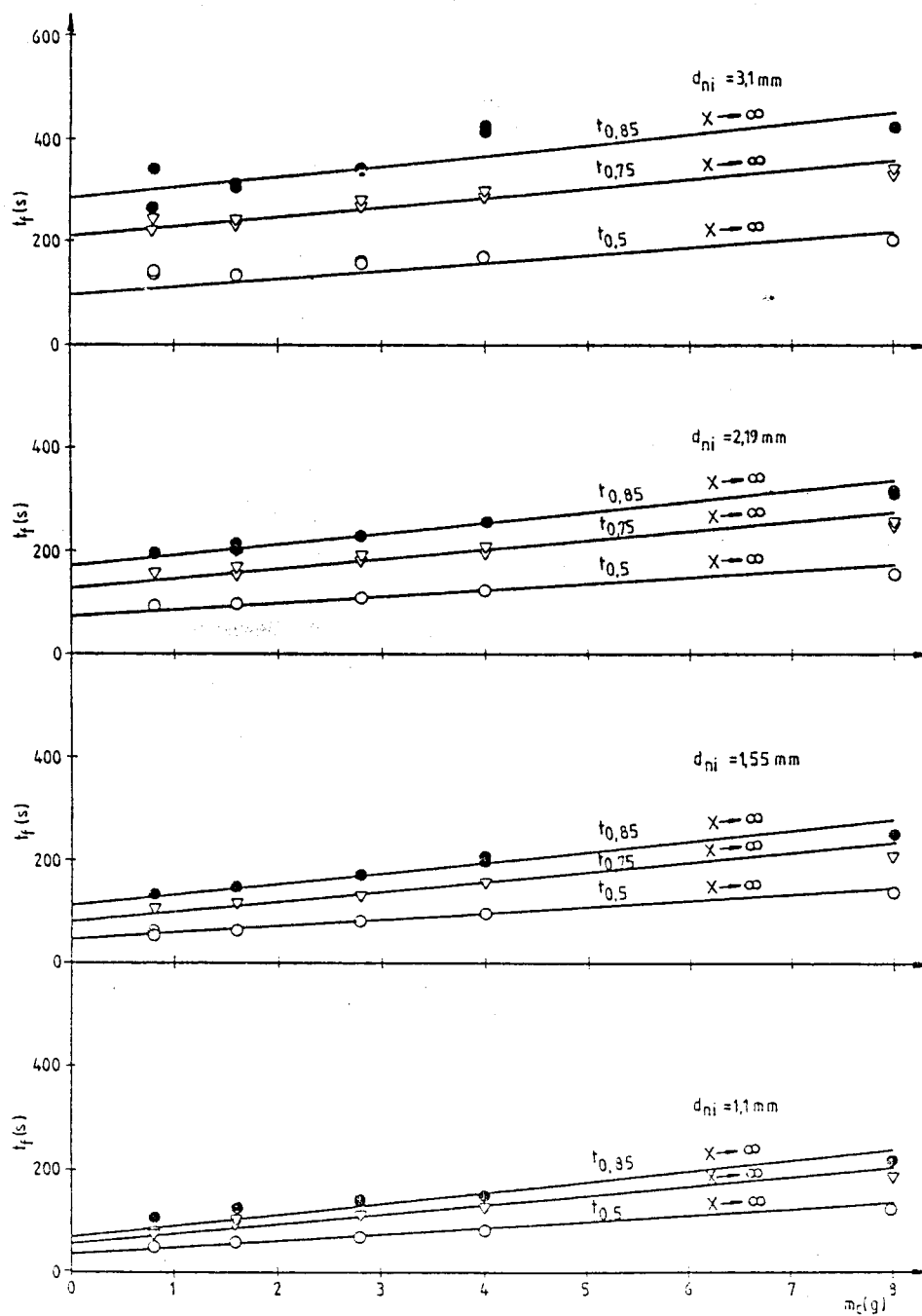


Fig. 2.2 - t_f vs. m_c para o coque A s.c.T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 300mm/s$.

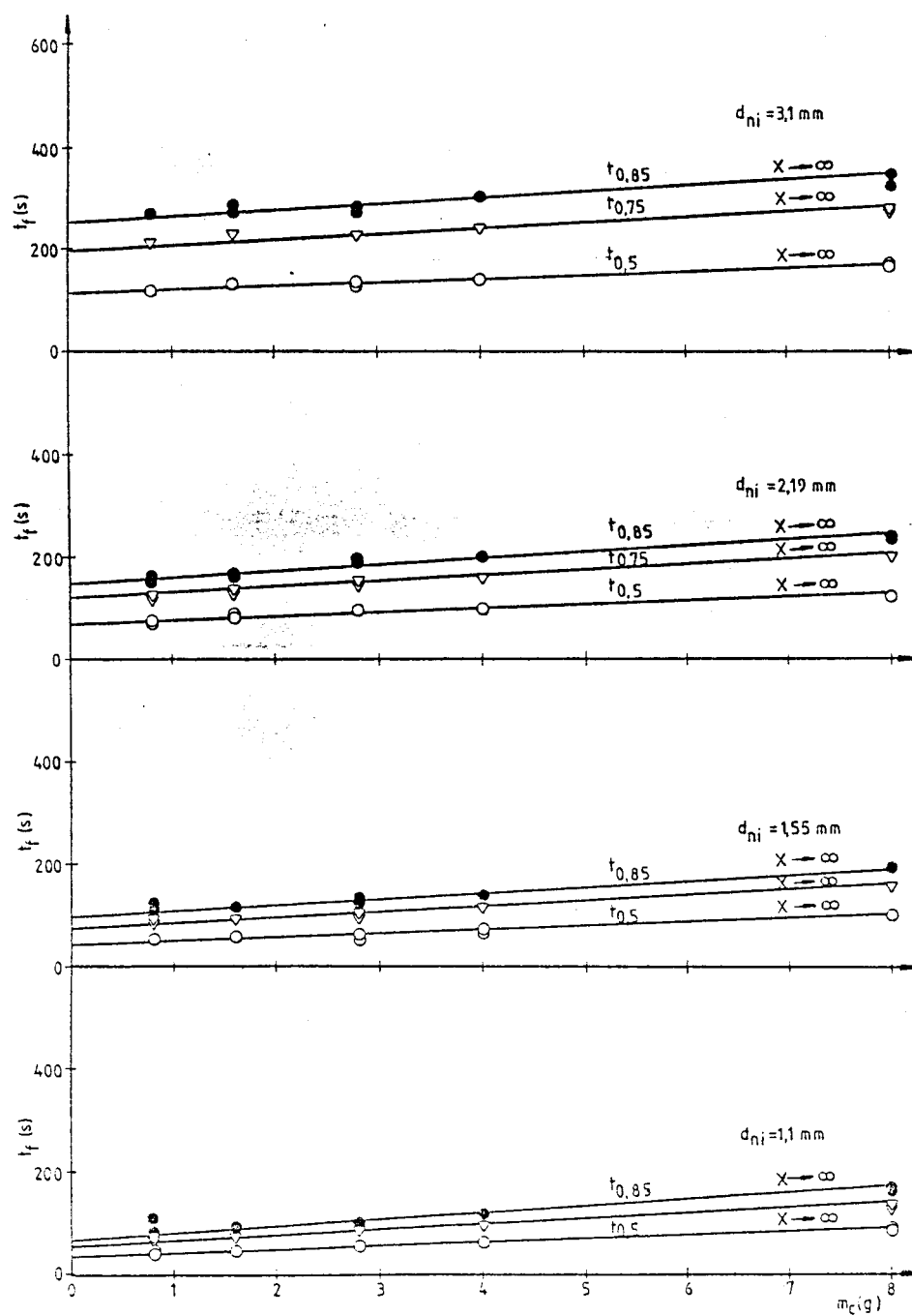


Fig. 2.3 - t_f vs. m_c para o coque A s.c. T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 500 \text{ mm/s}$.

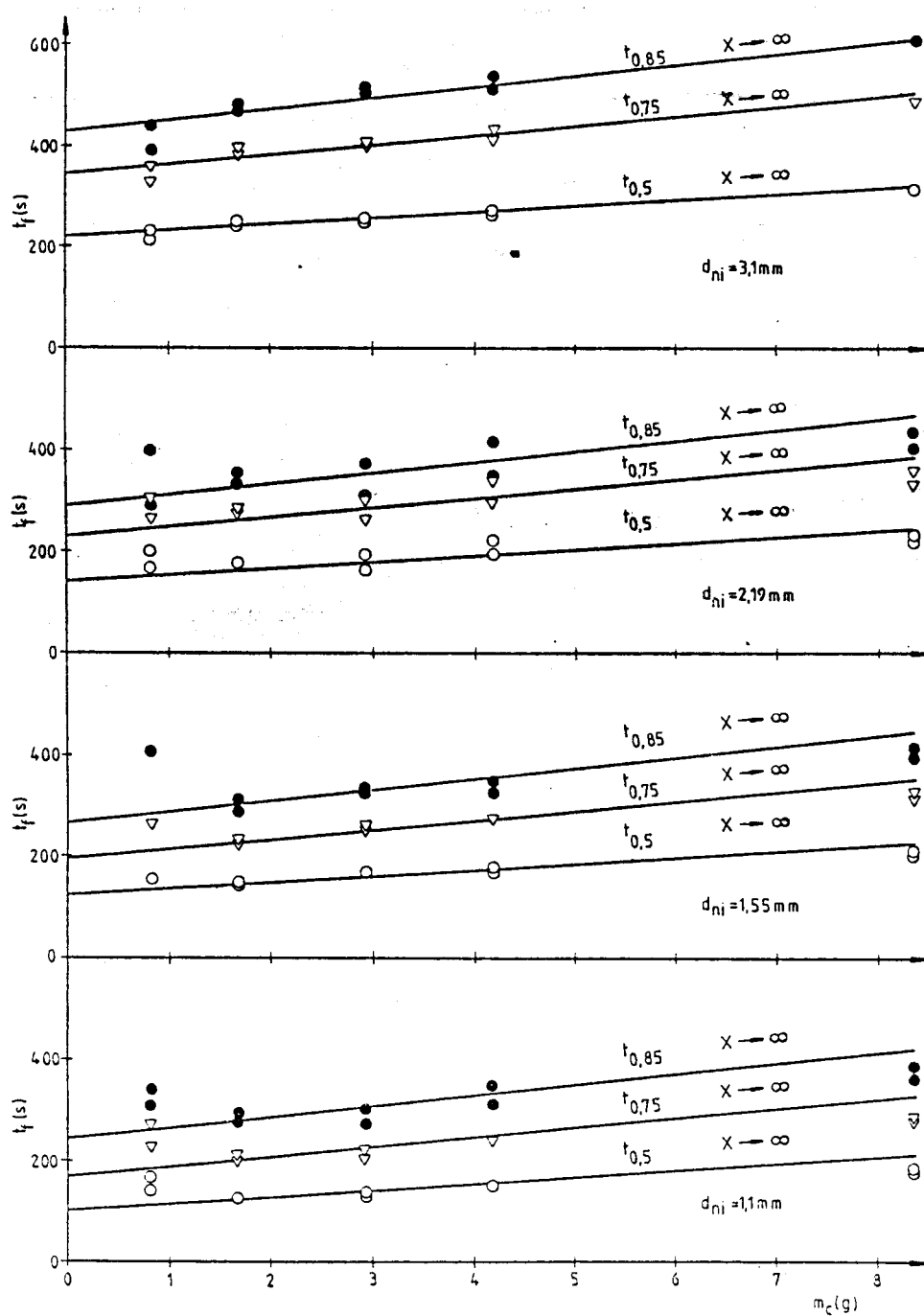


Fig. 2.4 - t_f vs. m_c para o coque B s.c.T_L a $T_L = 1173$ K e $U = 300$ mm/s.

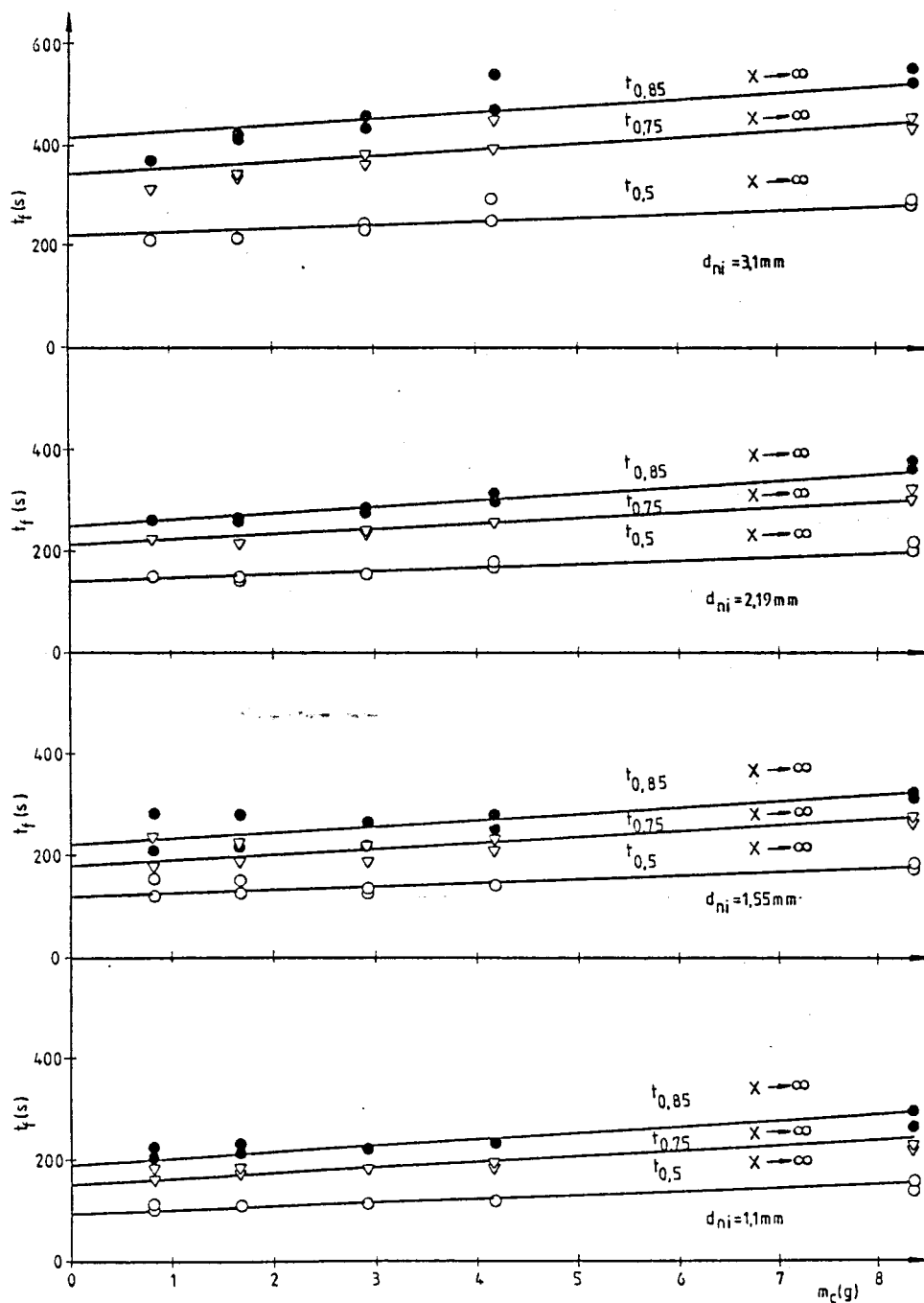


Fig. 2.5 - t_f vs. m_c para o coque B s.c. T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 500mm/s$.

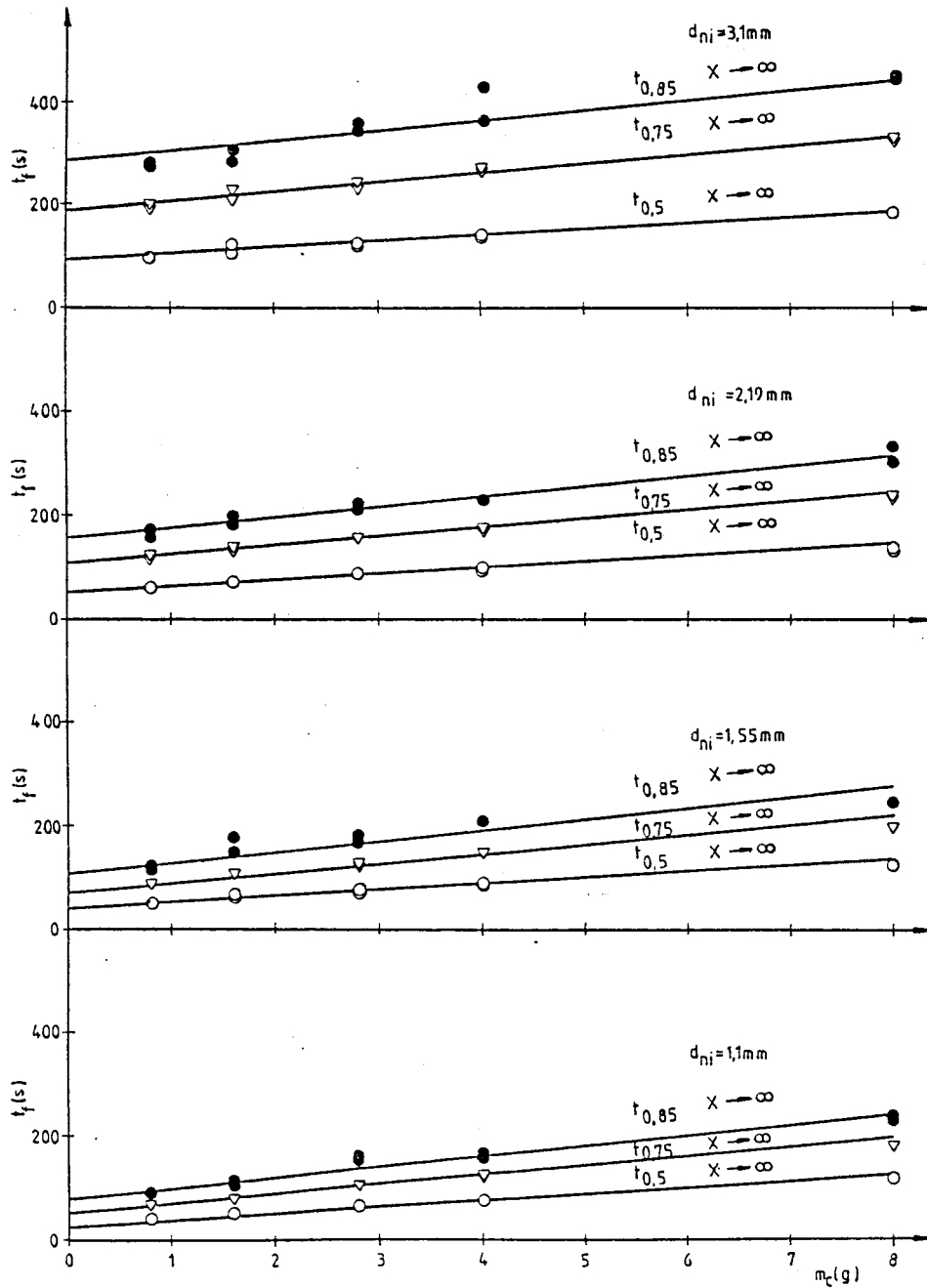


Fig. 2.6 - t_f vs. m_c para o coque A c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$ e $U = 300\text{mm/s}$.

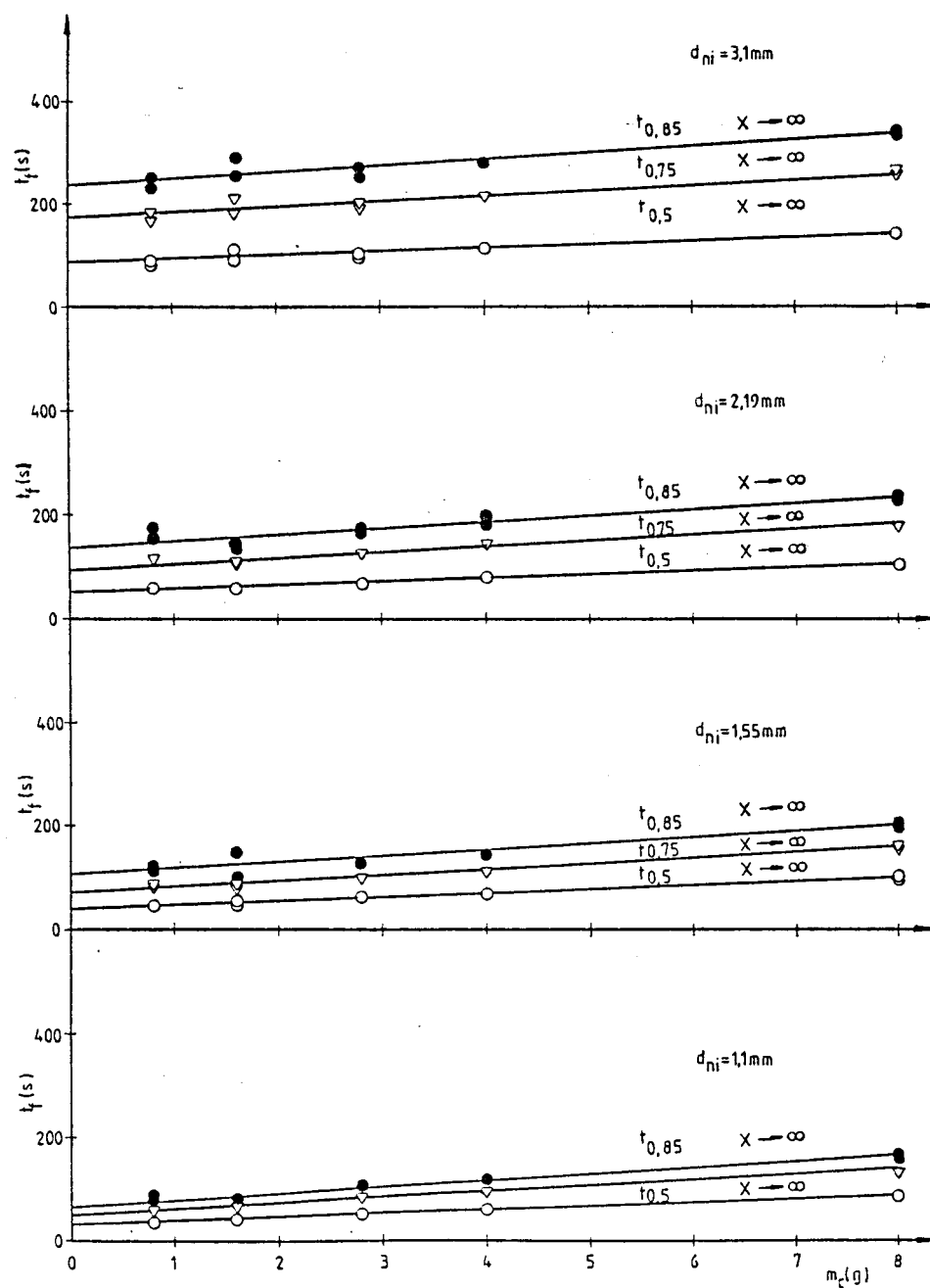


Fig. 2.7 - t_f vs. m_c para o coque A c.c. T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 500mm/s$.

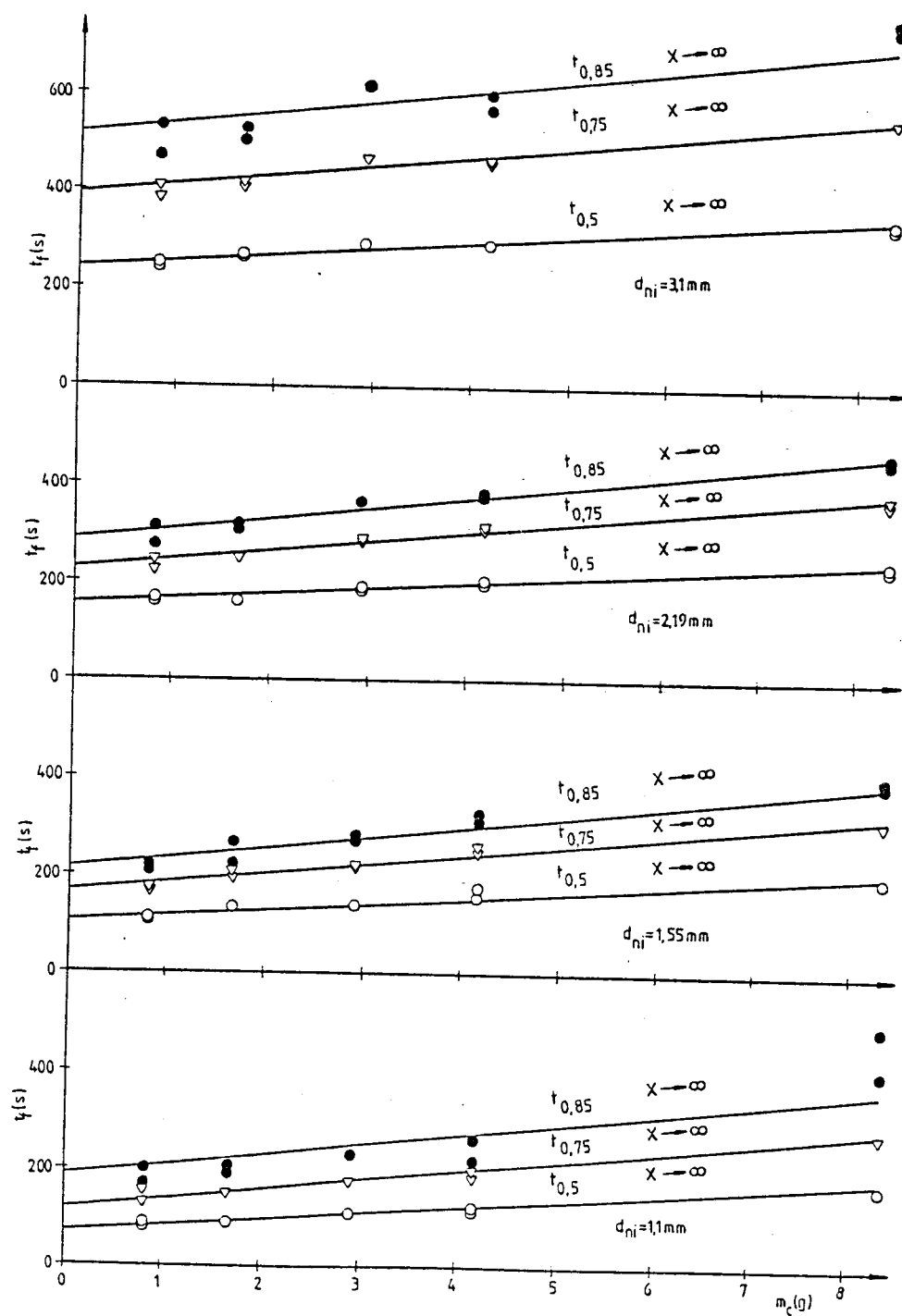


Fig. 2.8 - t_f vs. m_c para o coque B c.c. T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 300mm/s$.

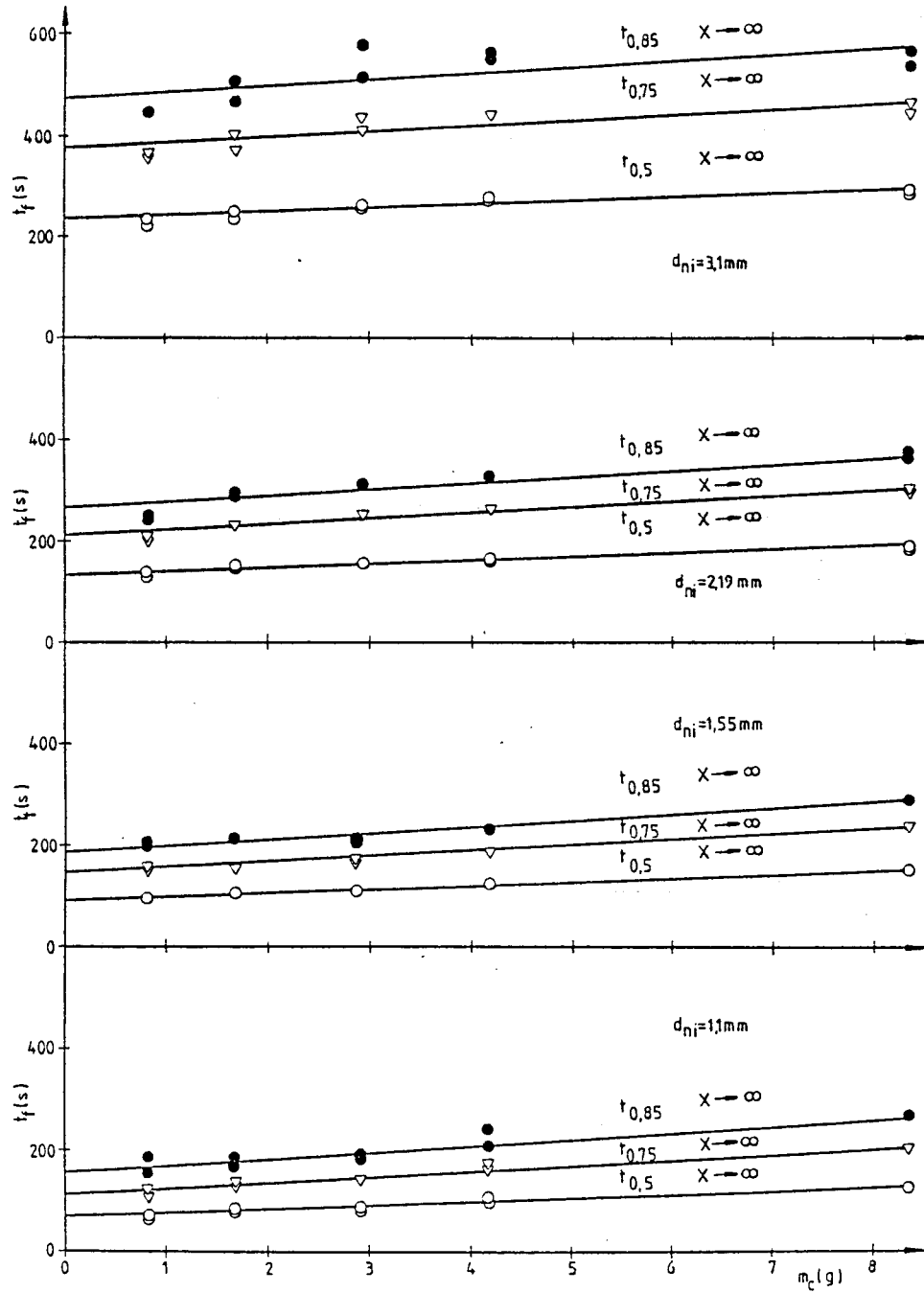


Fig. 2.9 - t_f vs. m_c para o coque B c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$ e $U = 500\text{mm/s}$.

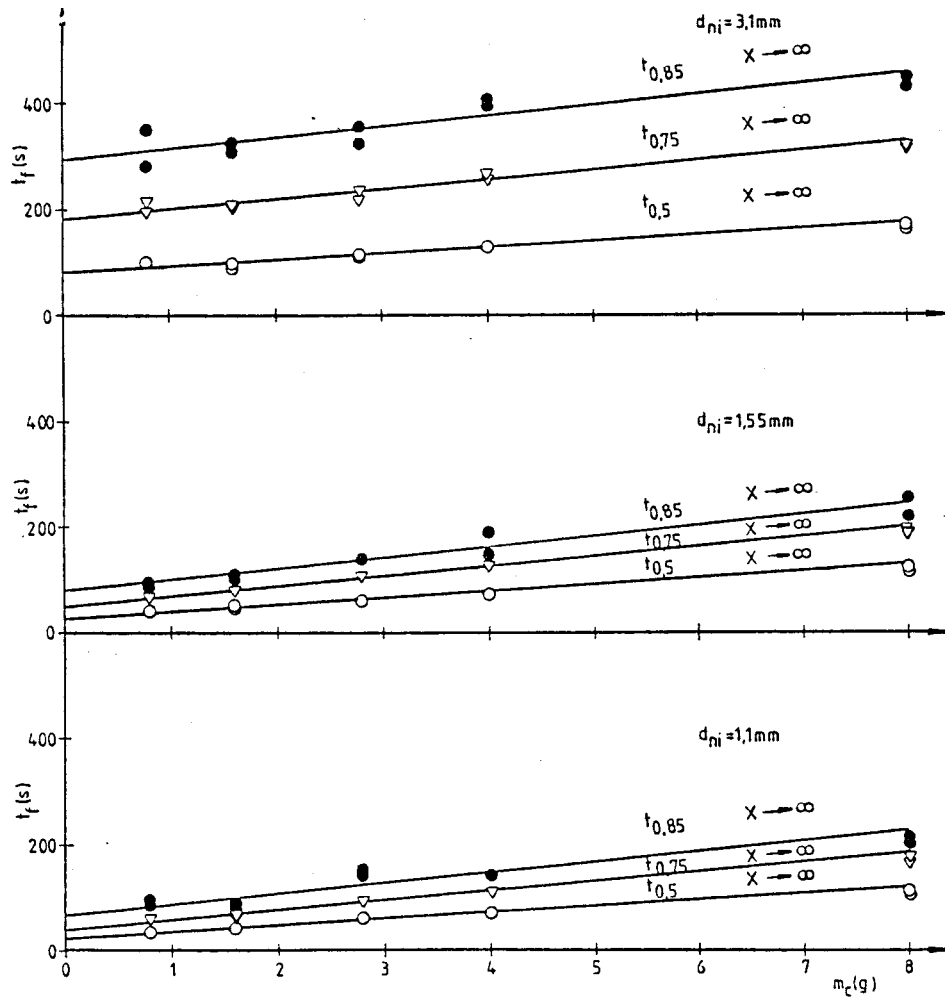


Fig. 2.10 - t_f vs. m_c para o coque A c.c. T_L a $T_L = 1223\text{K}$ e $U = 313\text{mm/s}$.

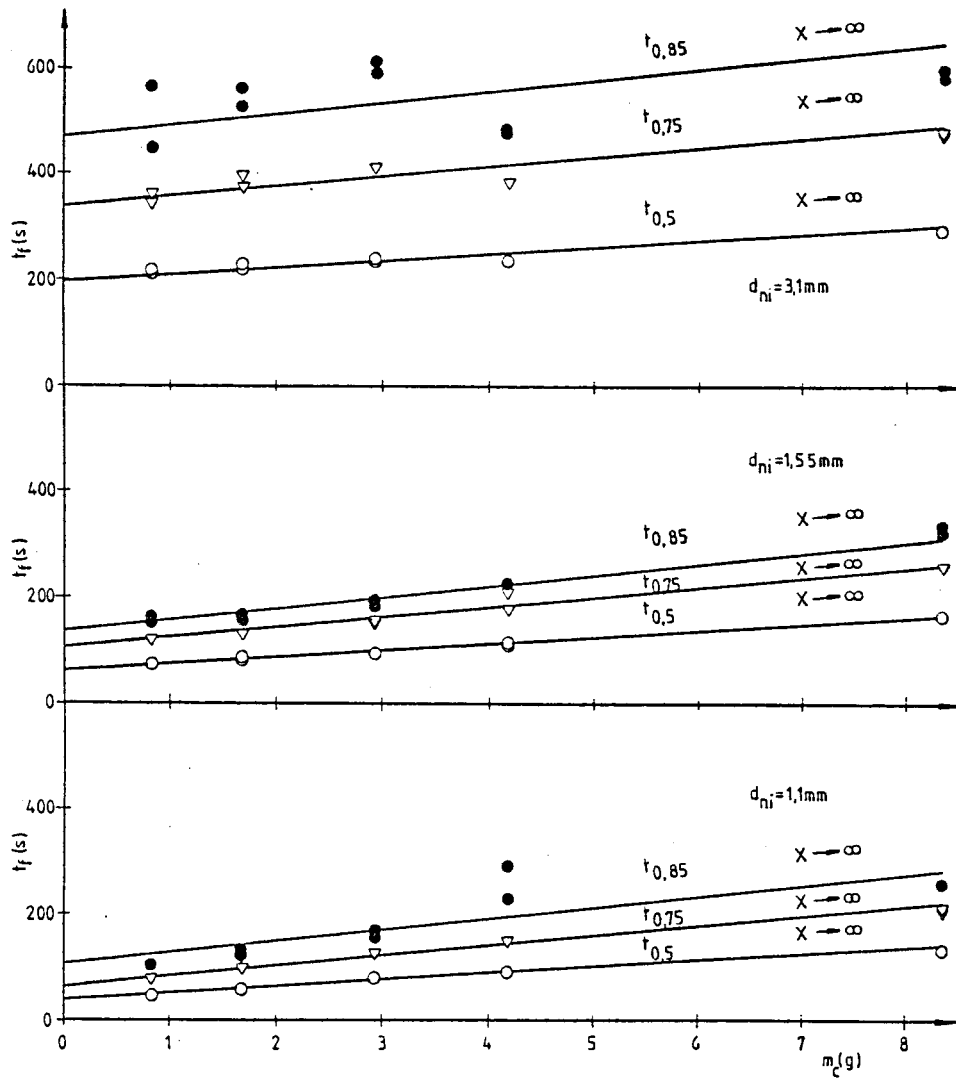


Fig. 2.11 - t_f vs. m_c para o coque B c.c. T_L a $T_L = 1223K$ e $U = 313mm/s$.

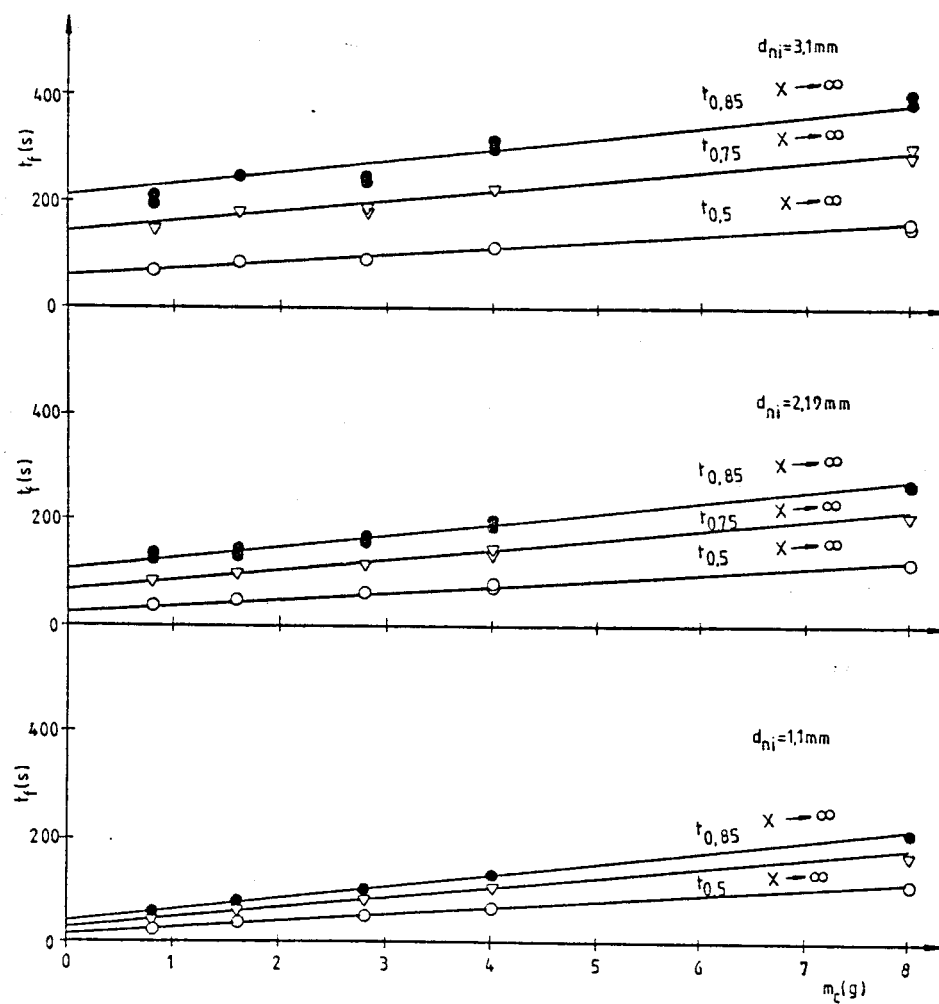


Fig. 2.12 - t_f vs. m_c para o coque A c.c. T_L a $T_L = 1273K$ e $U = 326mm/s$.

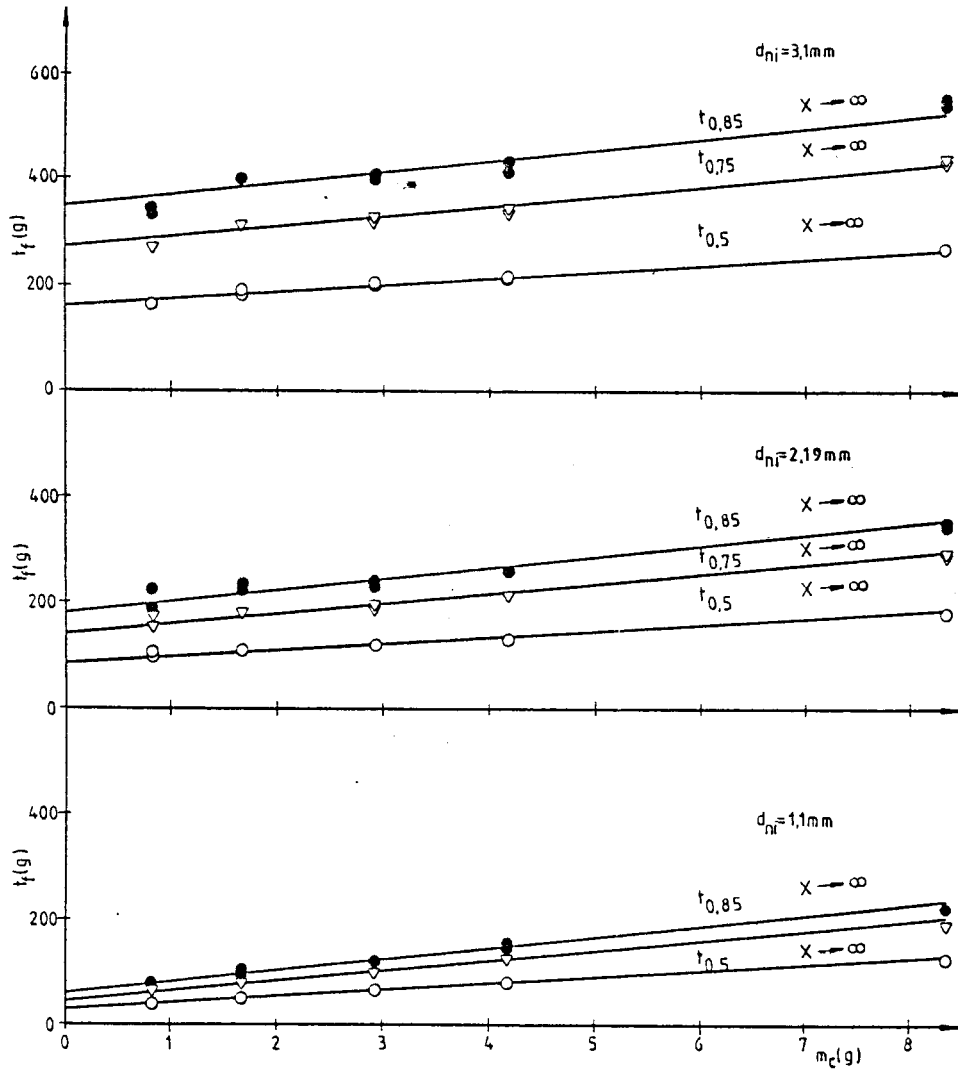


Fig. 2.13 - t_f vs. m_c para o coque B c.c. T_L a $T_L = 1273\text{K}$ e $U = 326\text{mm/s}$.

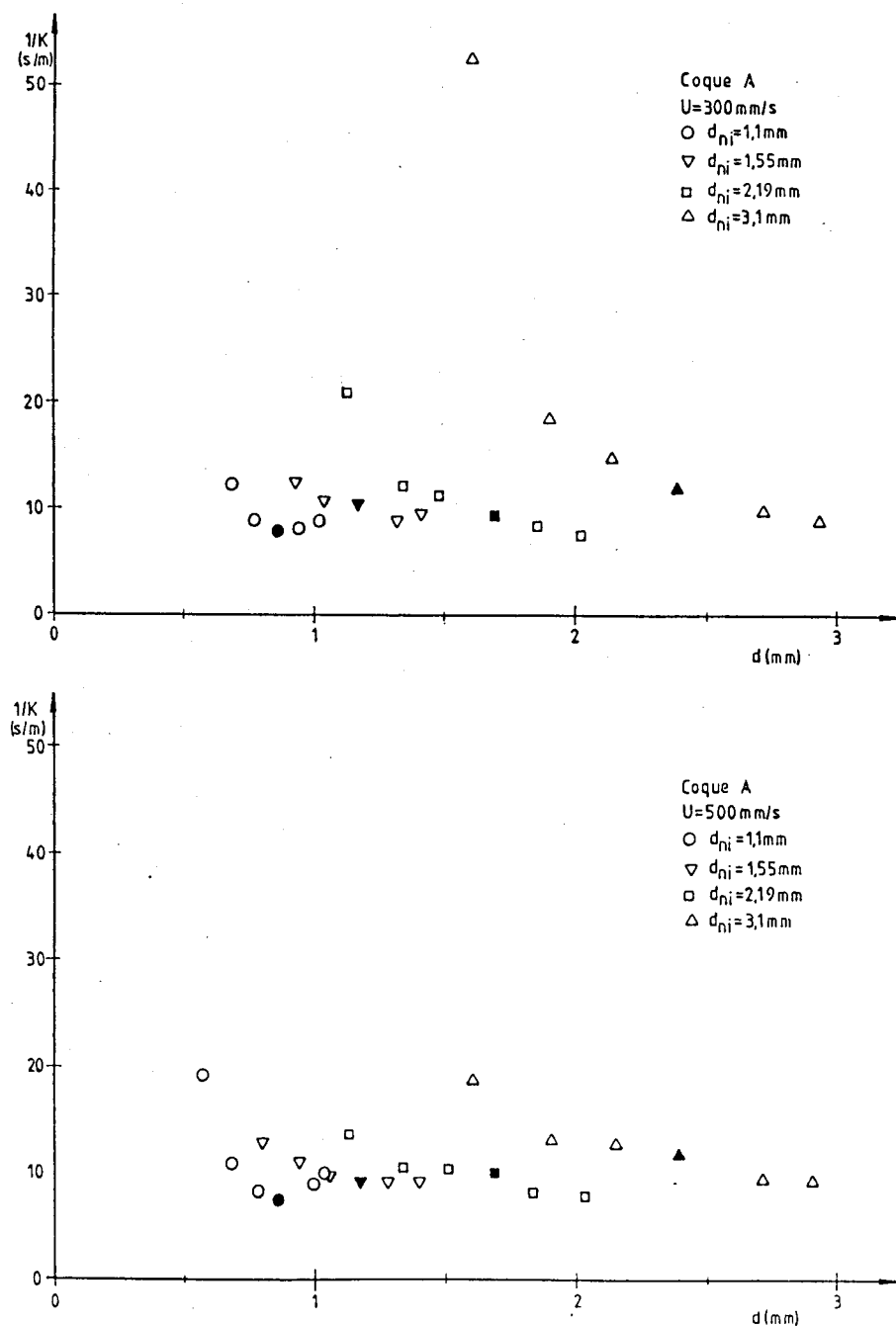


Fig. 2.14 - Evolução da resistência global da reacção com o diâmetro das partículas, para o coque A em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173 \text{ K}$. Os pontos referentes a 50% de queima estão representados a cheio.

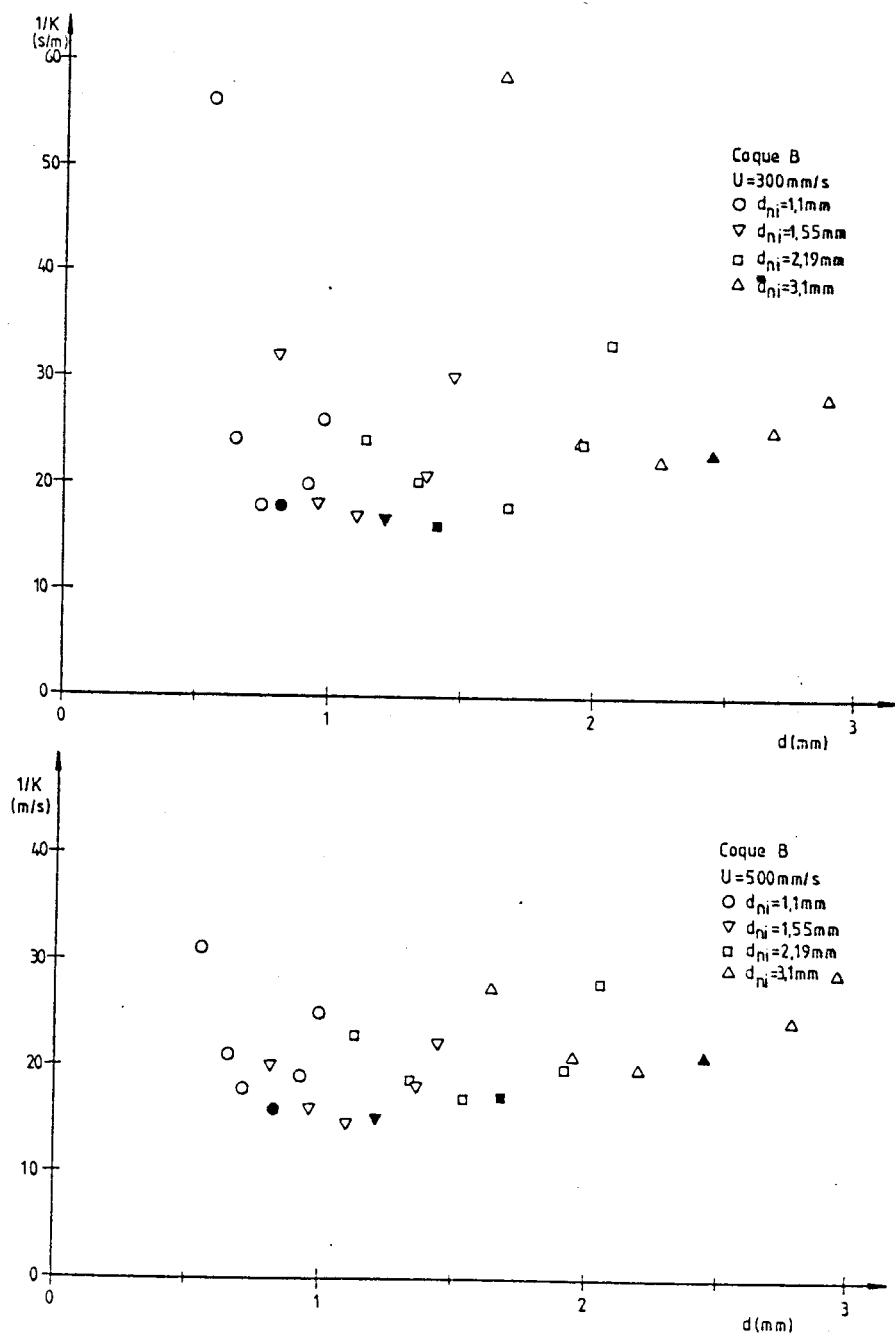


Fig. 2.15 - Evolução da resistência global da reacção com o diâmetro das partículas, para o coque B em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$. Os pontos referentes a 50% de queima estão representados a cheio.

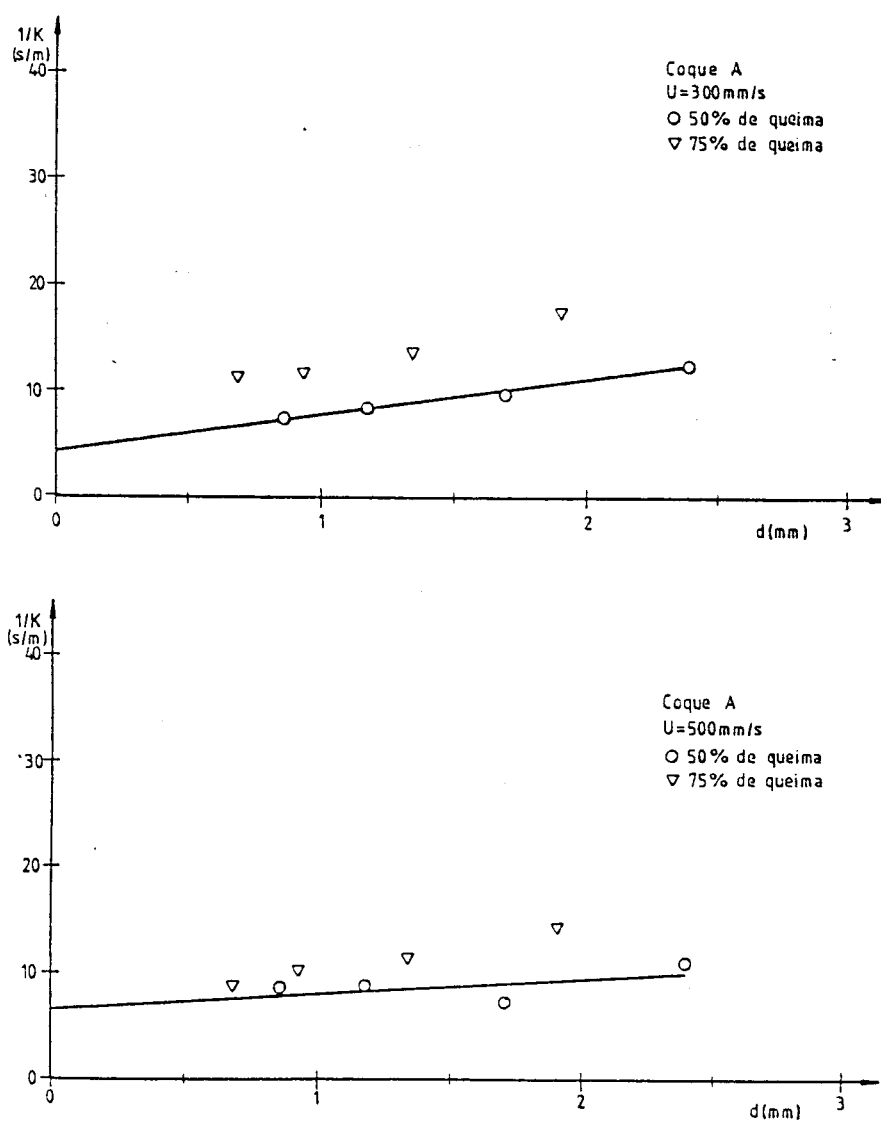


Fig. 2.16 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para o coque A em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173 \text{ K}$. A recta mais provável foi calculada apenas com os pontos referentes a 50% de queima.

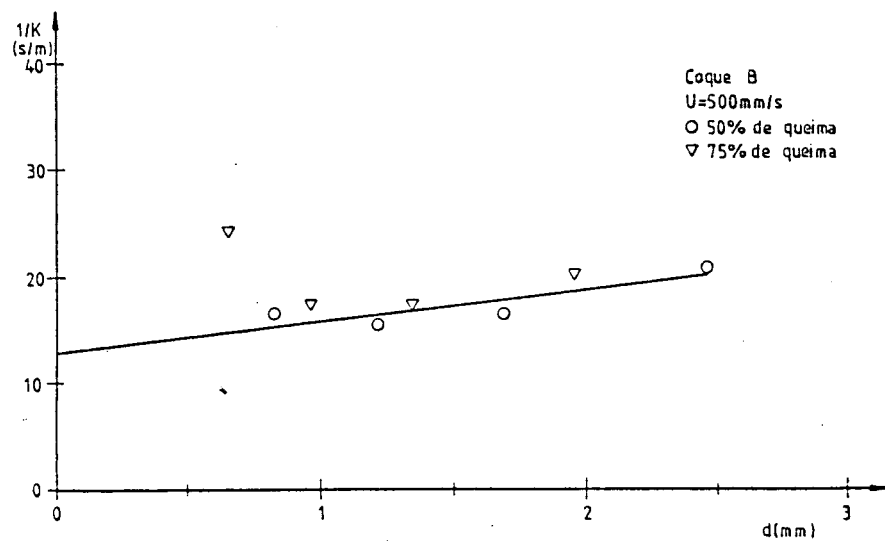
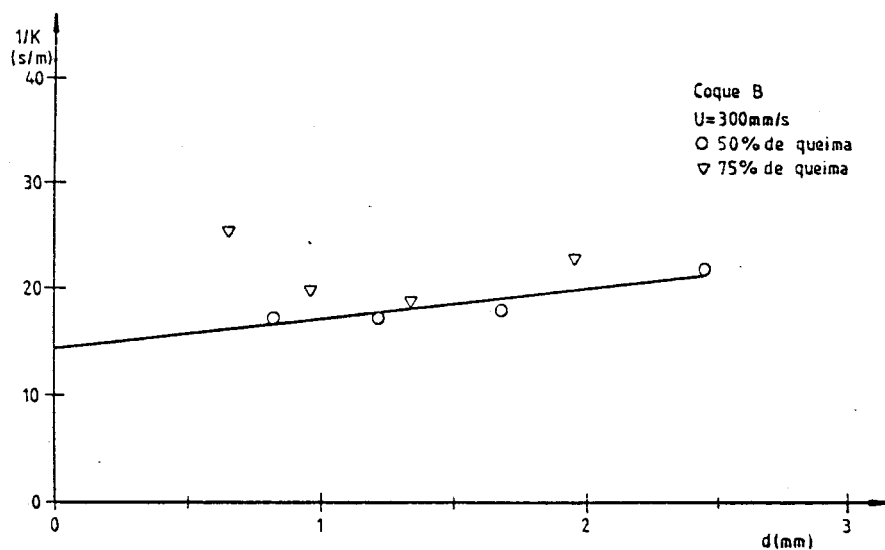


Fig. 2.17 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para o coque B em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$. A recta mais provável foi calculada apenas com os pontos referentes a 50% de queima.

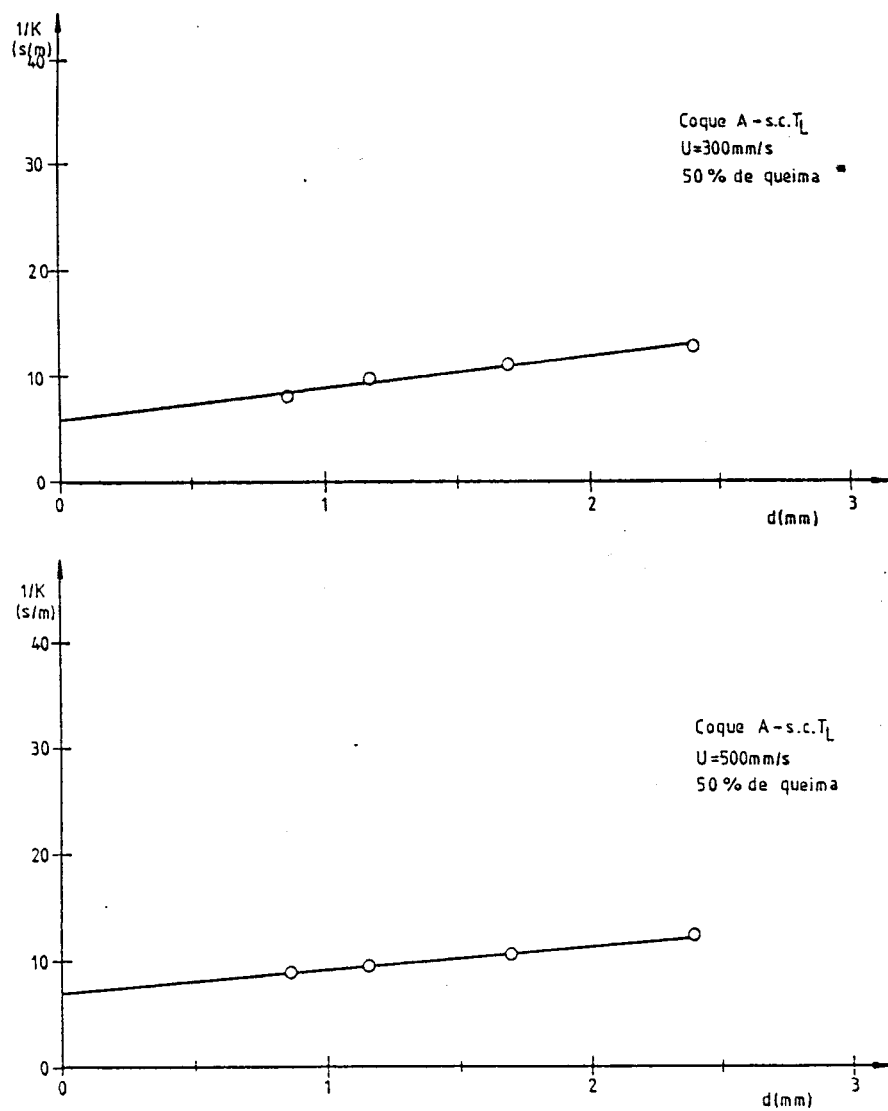


Fig. 2.18 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d em ensaios s.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$ para o coque A.

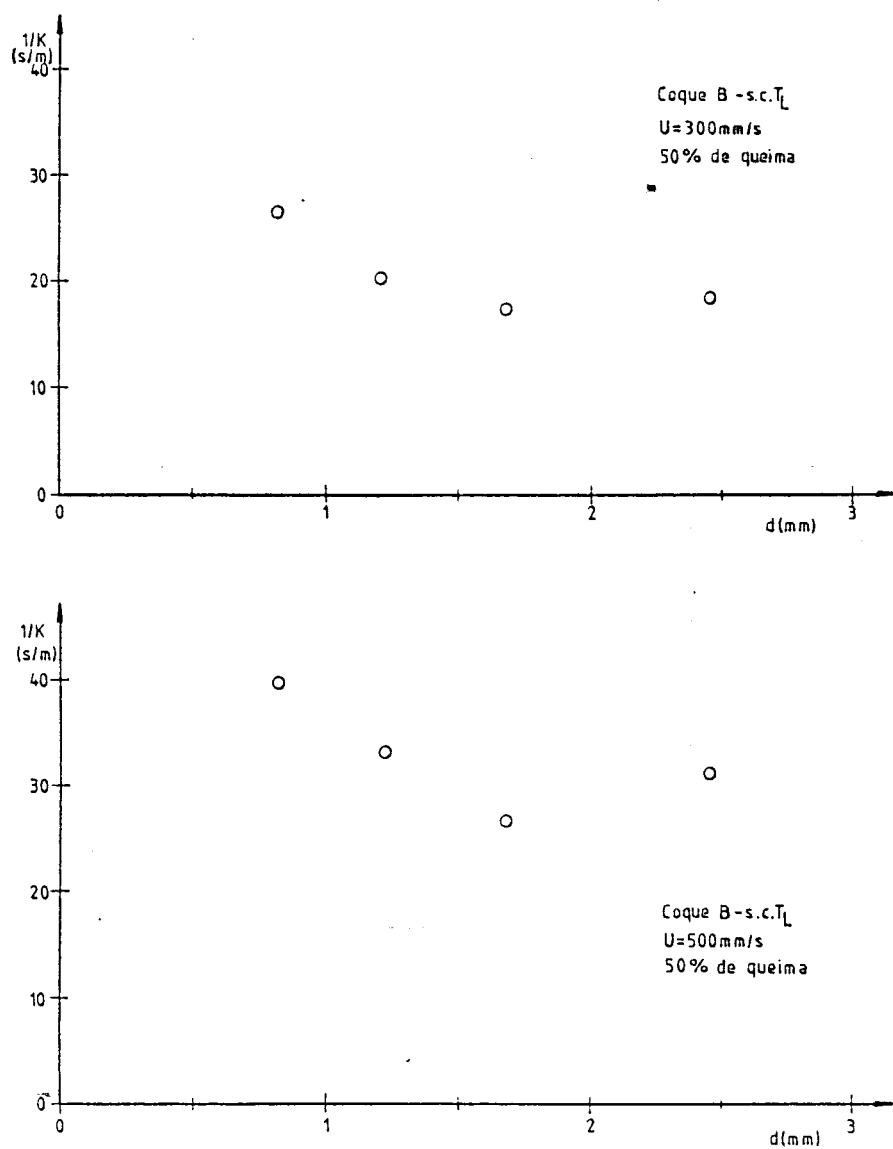


Fig. 2.19 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d em ensaios s.c. T_L a $T_L = 1173 \text{ K}$ para o coque B.

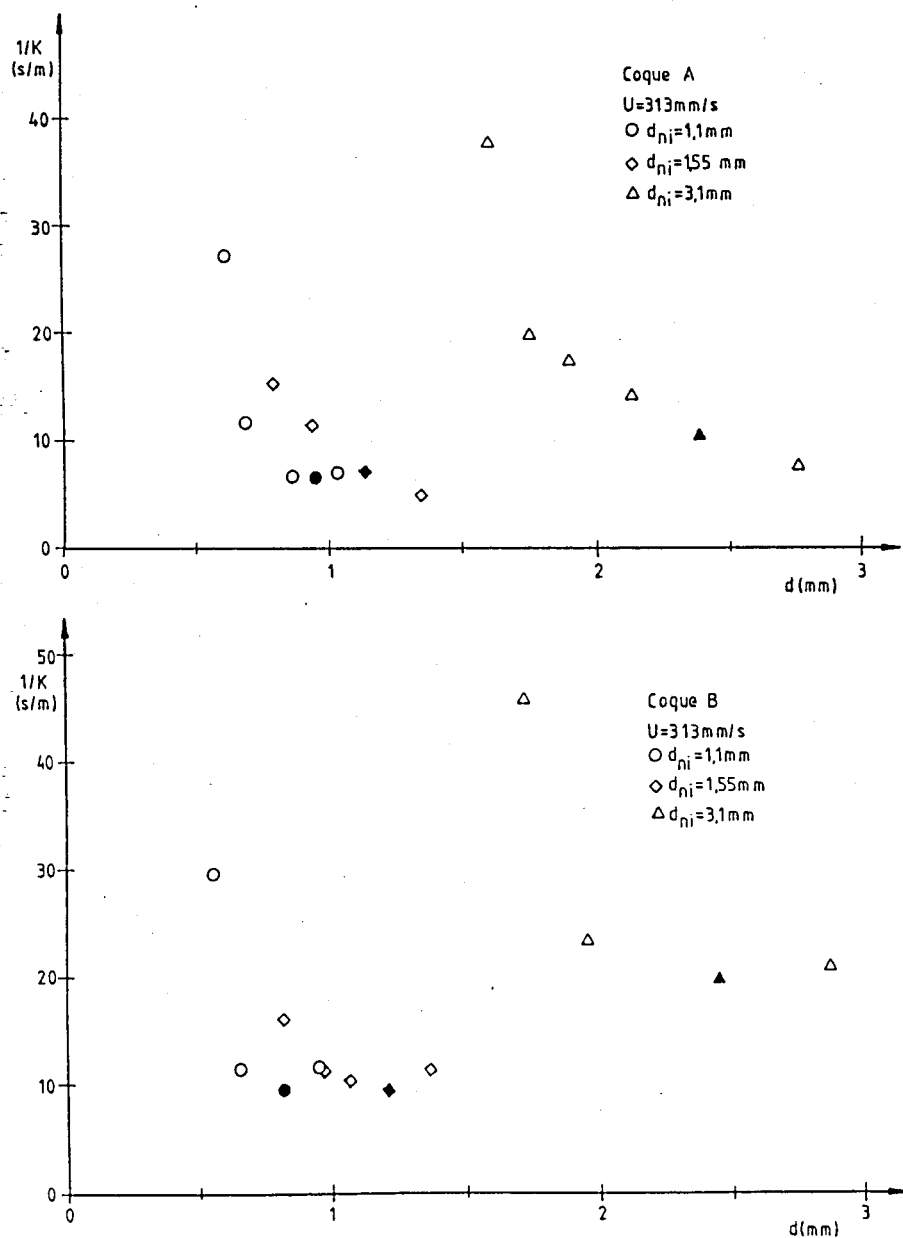


Fig. 2.20 - Evolução de $1/K$ vs. d para os coques A e B em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1223\text{K}$. Os pontos referentes a 50% de queima estão representados a cheio.

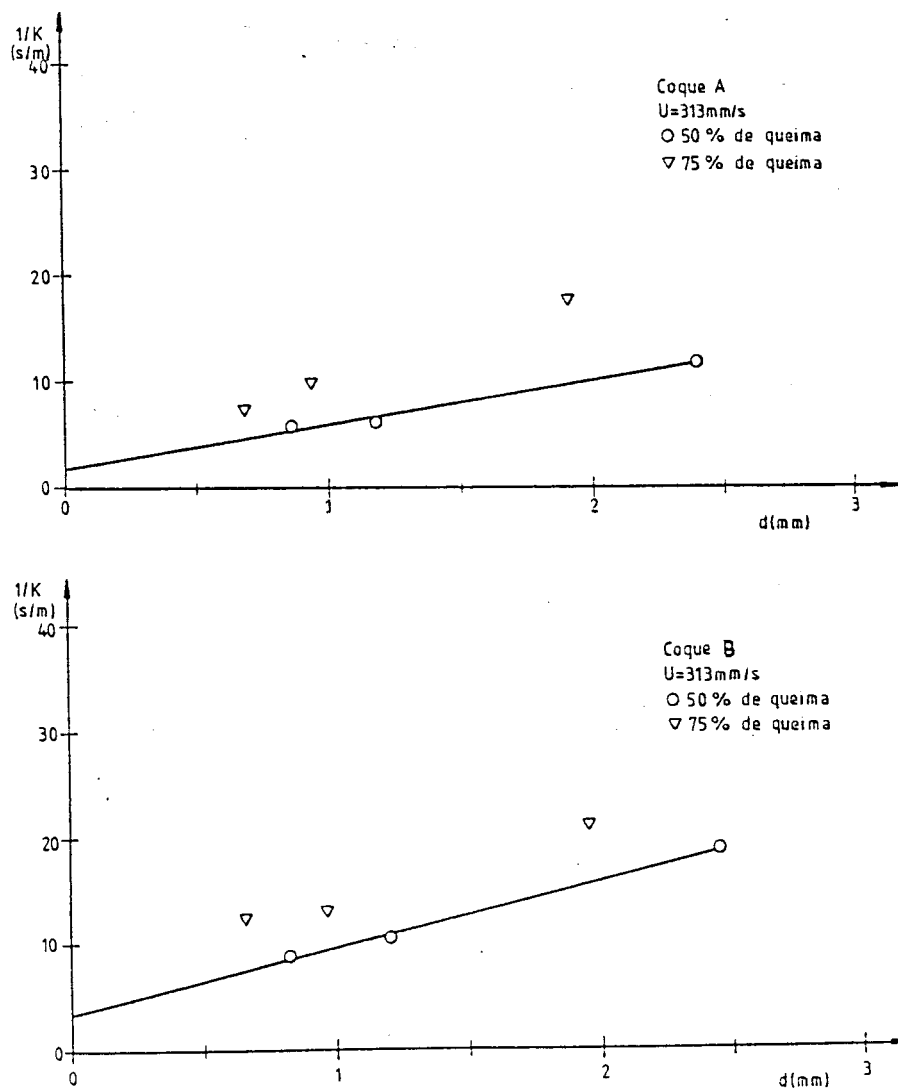


Fig. 2.21 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para os coques A e B, em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1223\text{K}$.

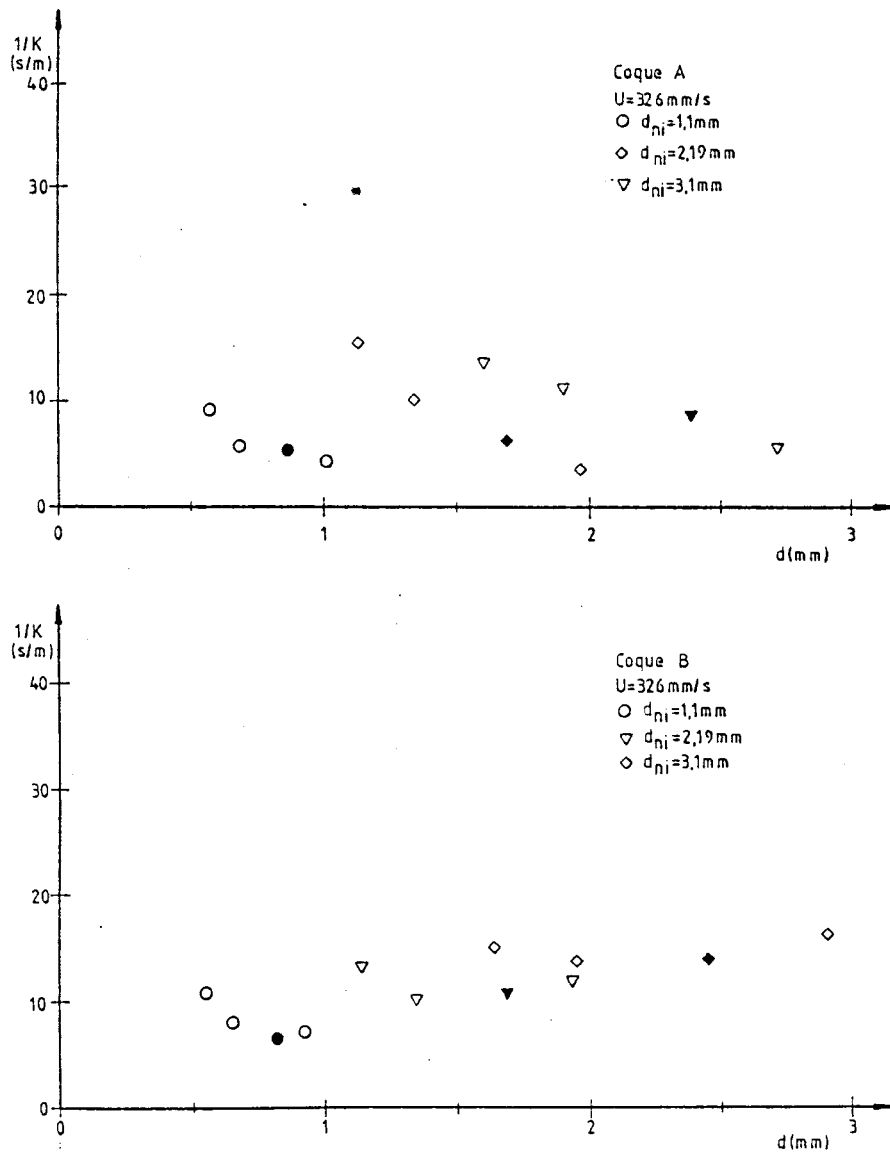


Fig. 2.22 - Evolução de $1/K$ vs. d para os coques A e B em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1273K$. Os pontos referentes a 50% de queima estão representados a cheio.

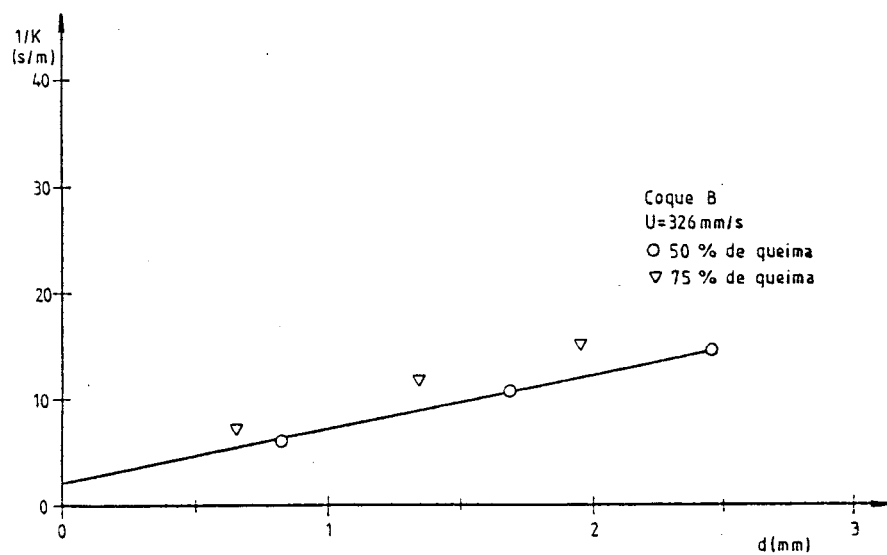
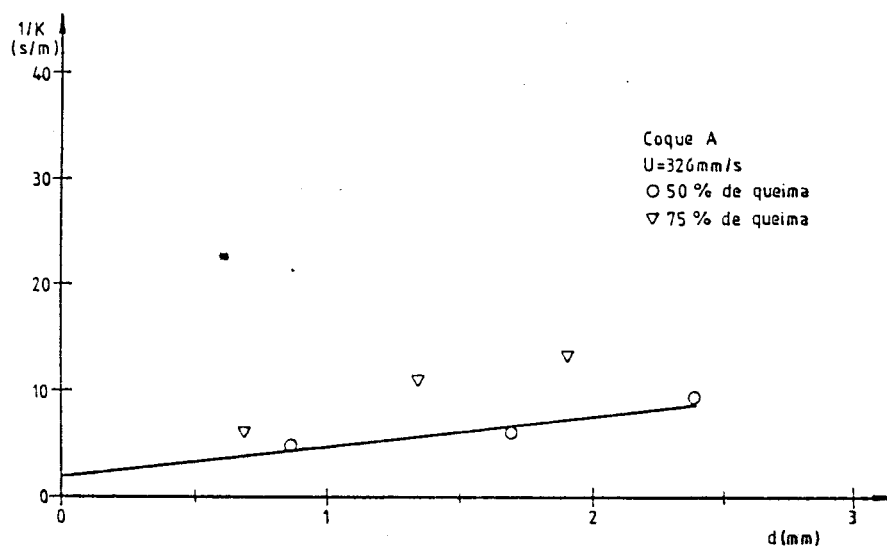


Fig. 2.23 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para os coques A e B, em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1273\text{K}$.

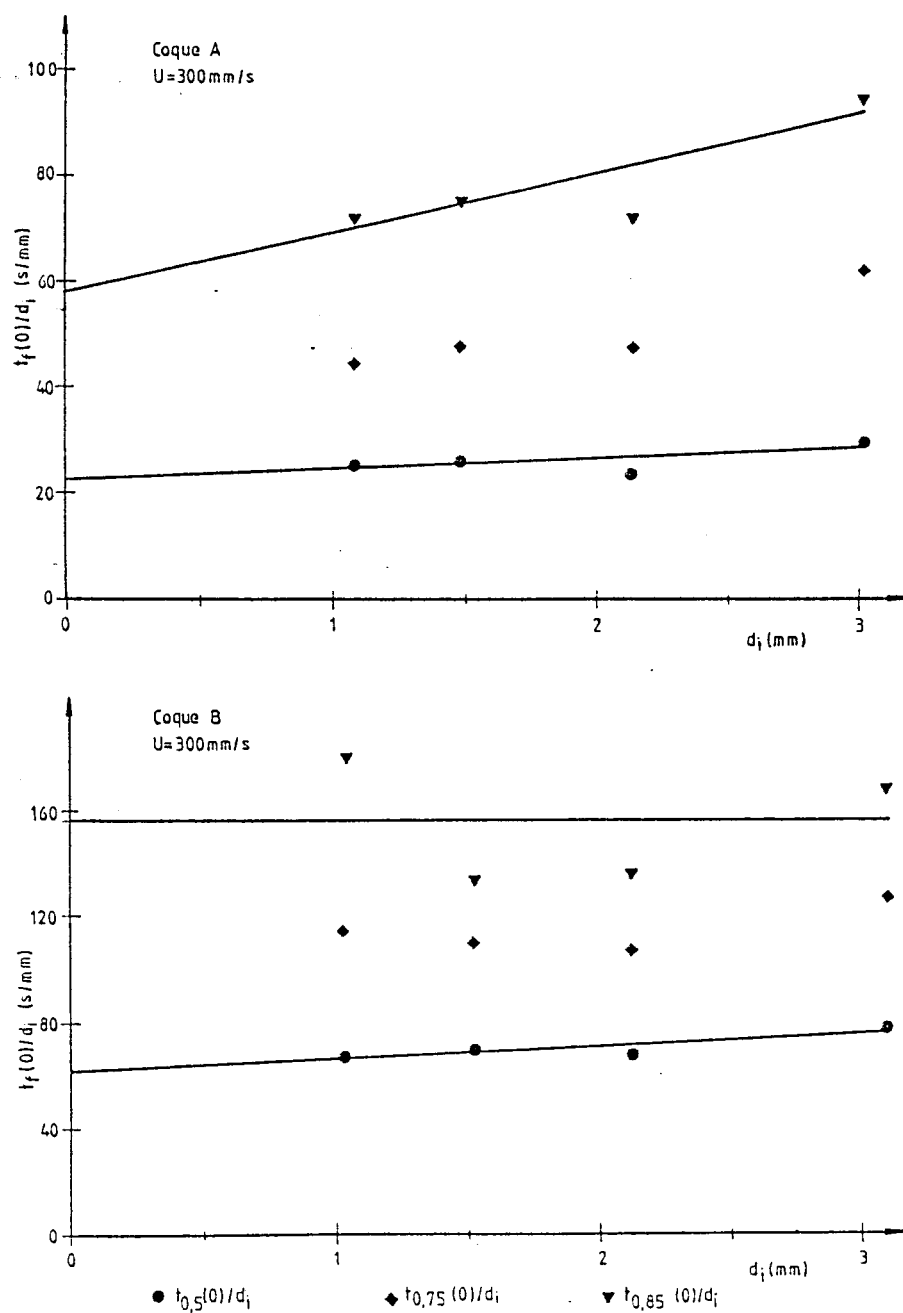


Fig. 2.24 - $t_f(o)/d_i$ vs. d_i para os coques A e B em ensaios c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$.

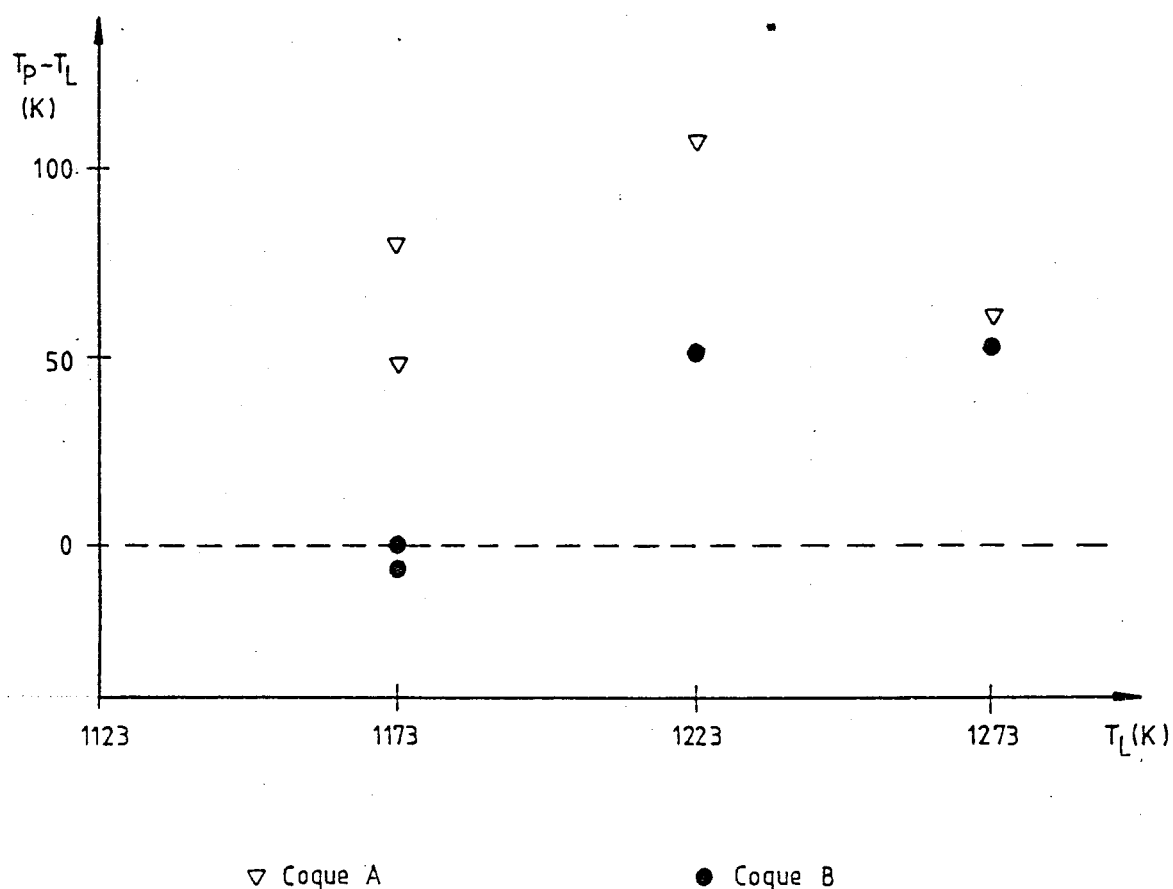


Fig. 2.25 - Temperatura média de queima das partículas em função da natureza do coque e da temperatura do leito.

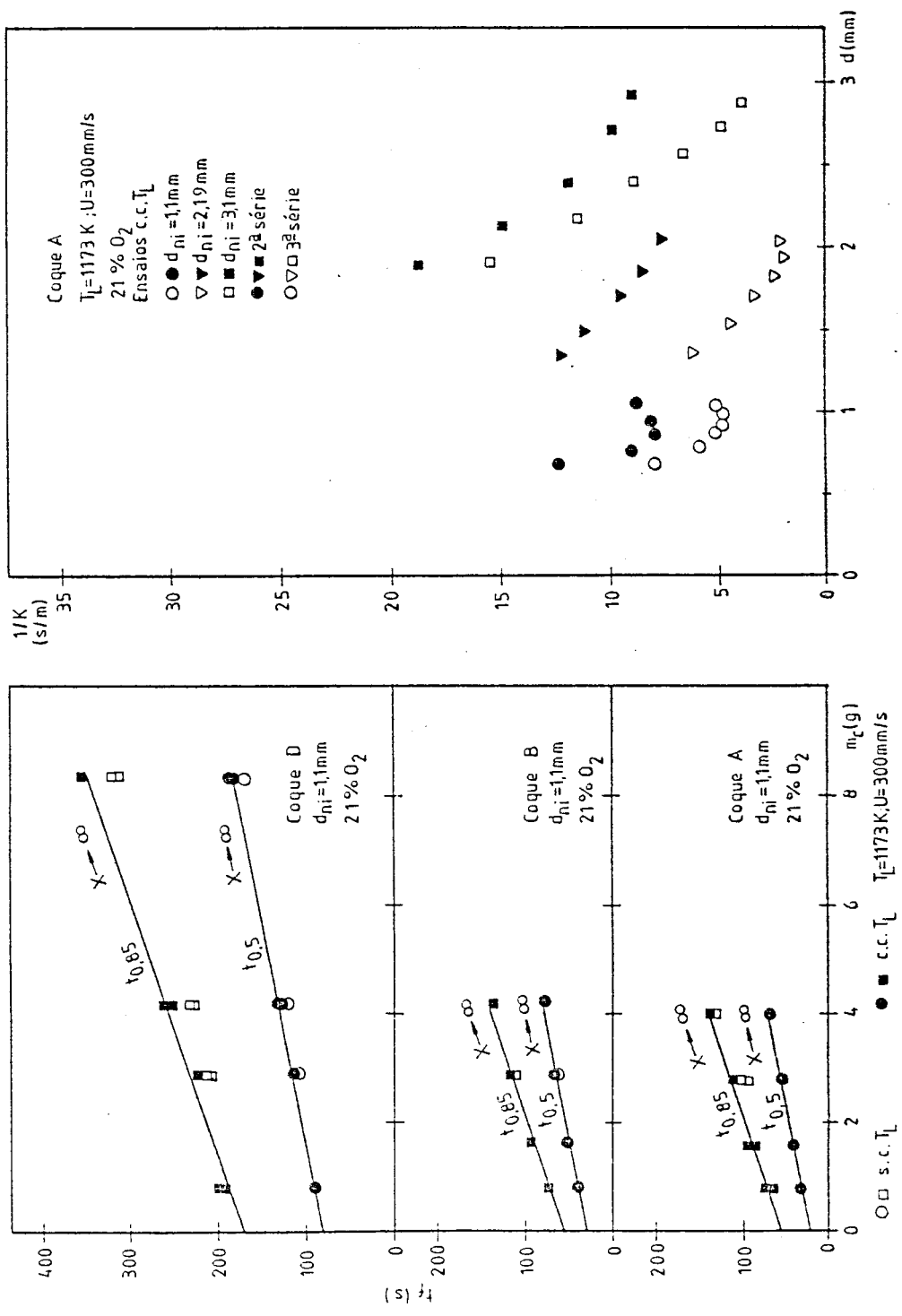


Fig. 3.1 - Efeito do controle rigoroso de T_L nos tempos de queima parciais.

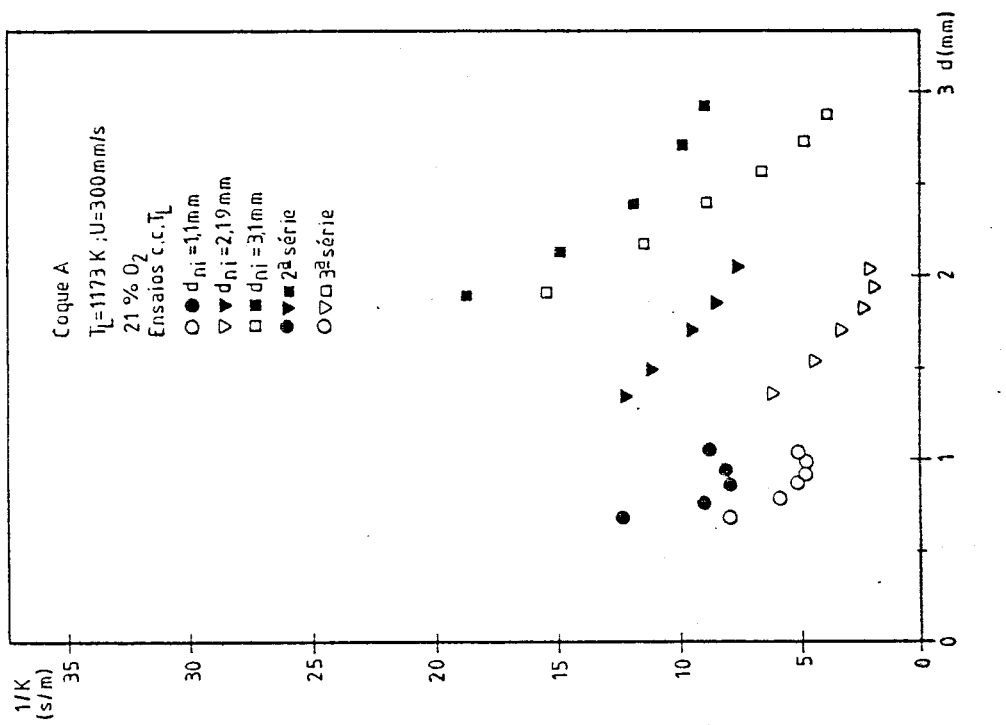


Fig. 3.2 - Efeito do aumento da reatividade do coque A sobre a evolução de $1/K$ vs. d durante a queima.

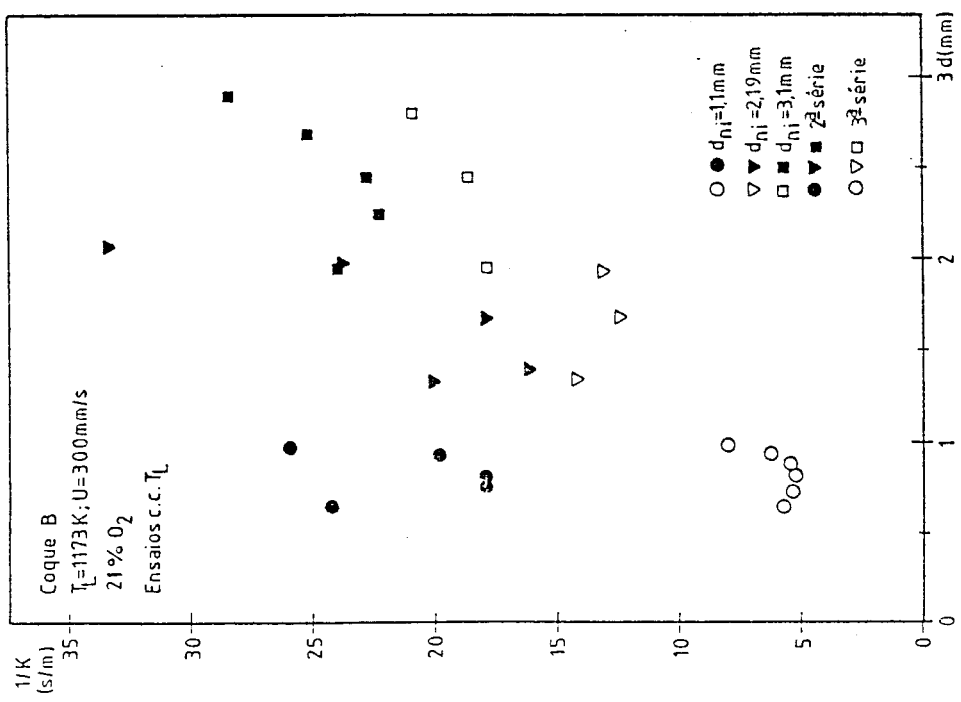


Fig. 3.3 - Efeito do aumento da reatividade do coque B sobre a evolução de $1/K$ vs. d durante a queima.

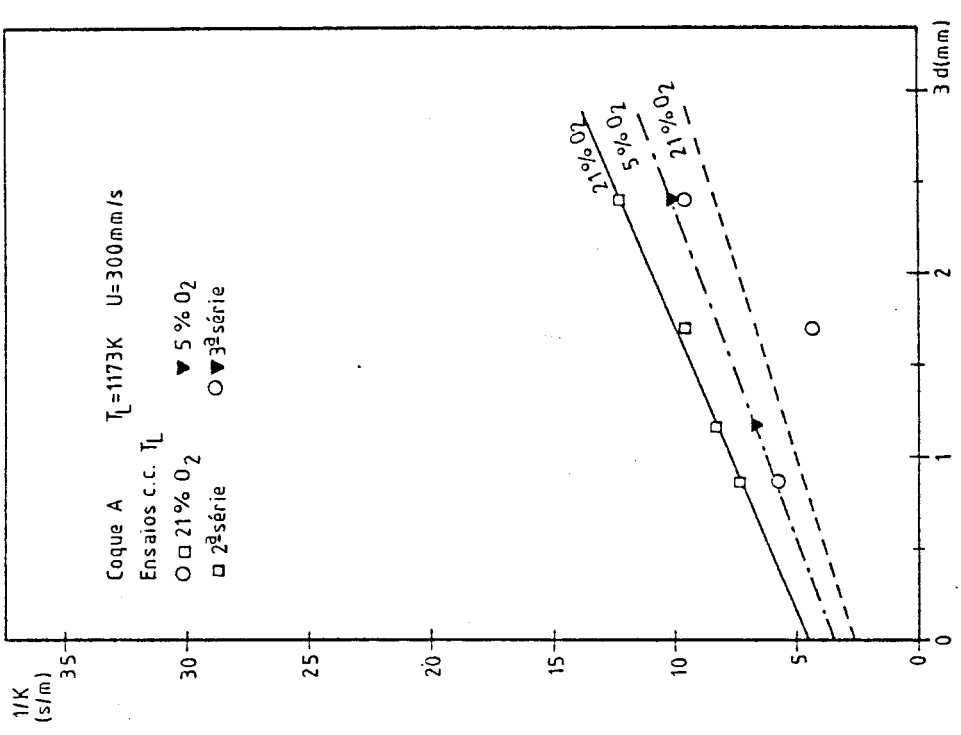


Fig. 3.4 - Efeito do aumento da reatividade do coque A sobre os valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d .

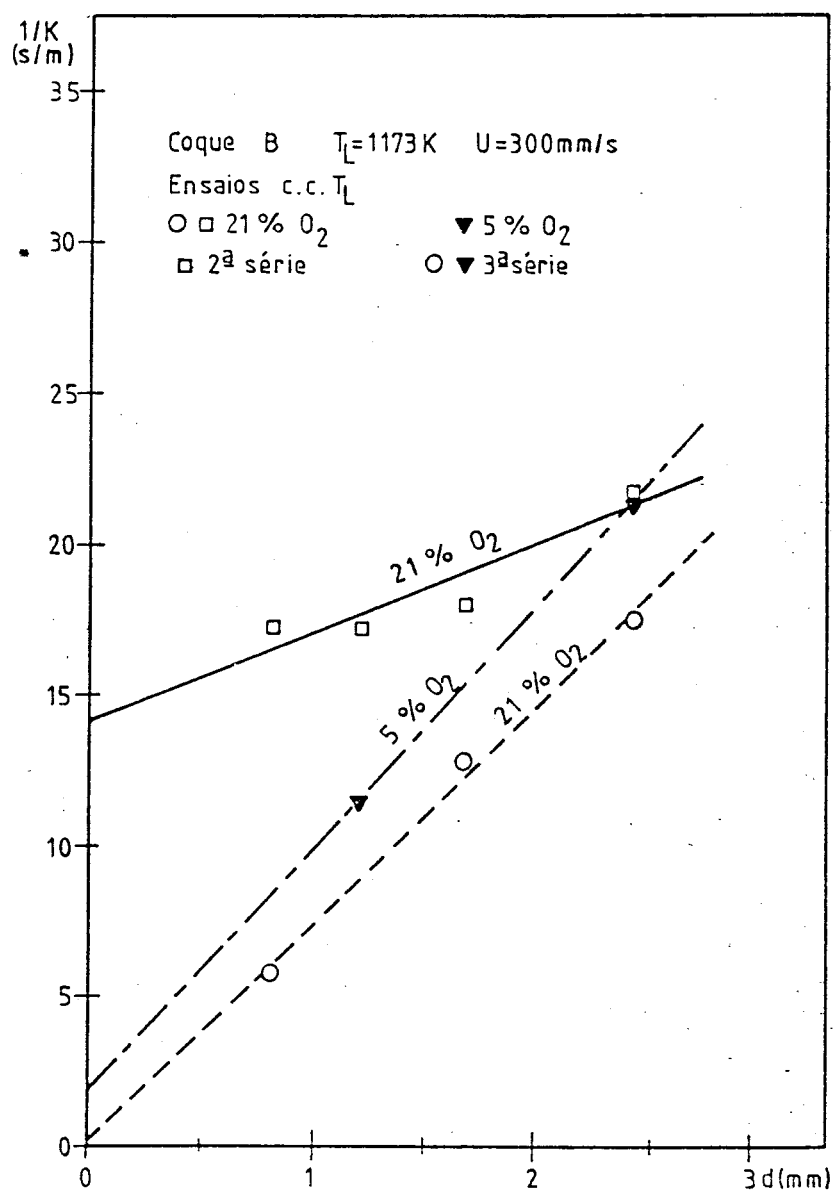


Fig. 3.5 - Efeito do aumento da reactividade do coque B sobre os valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d .

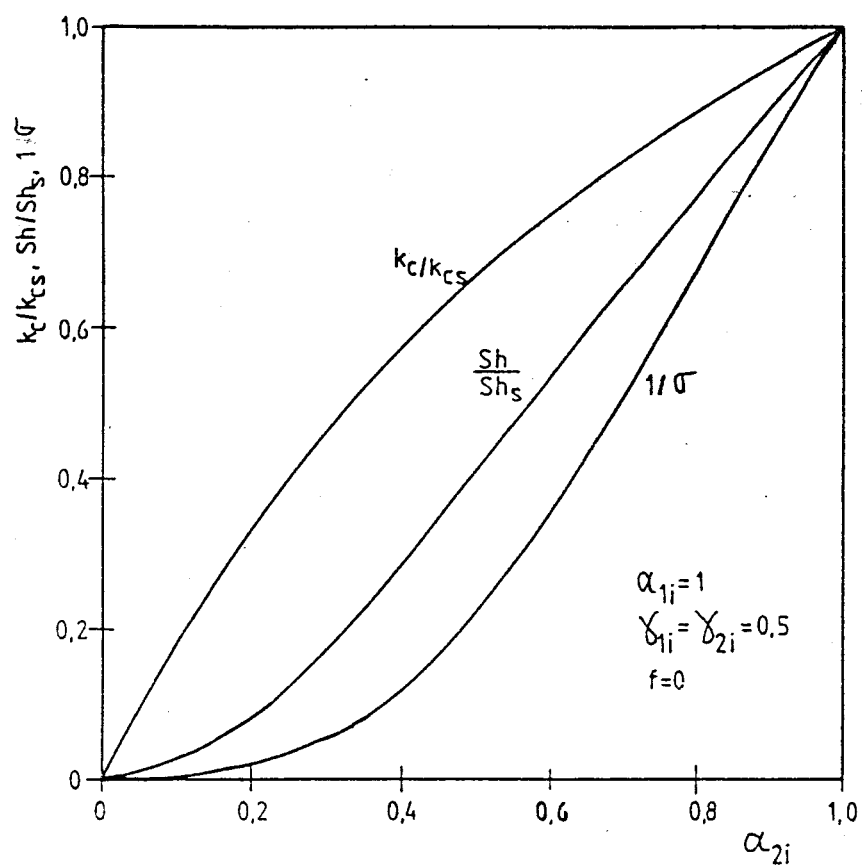


Fig. 3.6 - Aplicação do modelo de fragmentação das partículas para uma carga que se quebra em duas fracções. Início da queima, $f=0$.

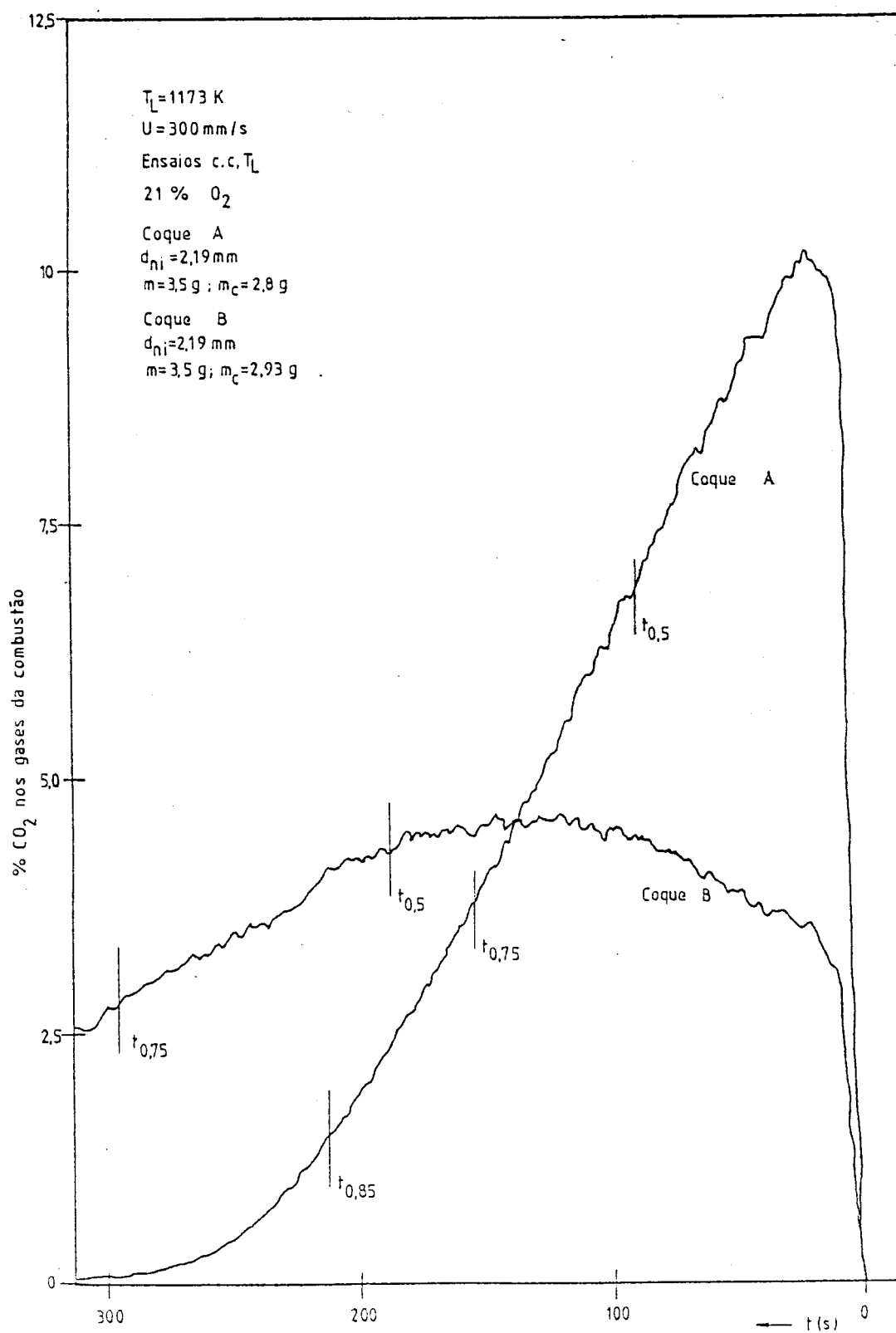


Fig. 3.7 - Evolução de C_{CO_2} nos gases da combustão para os coques A e B.

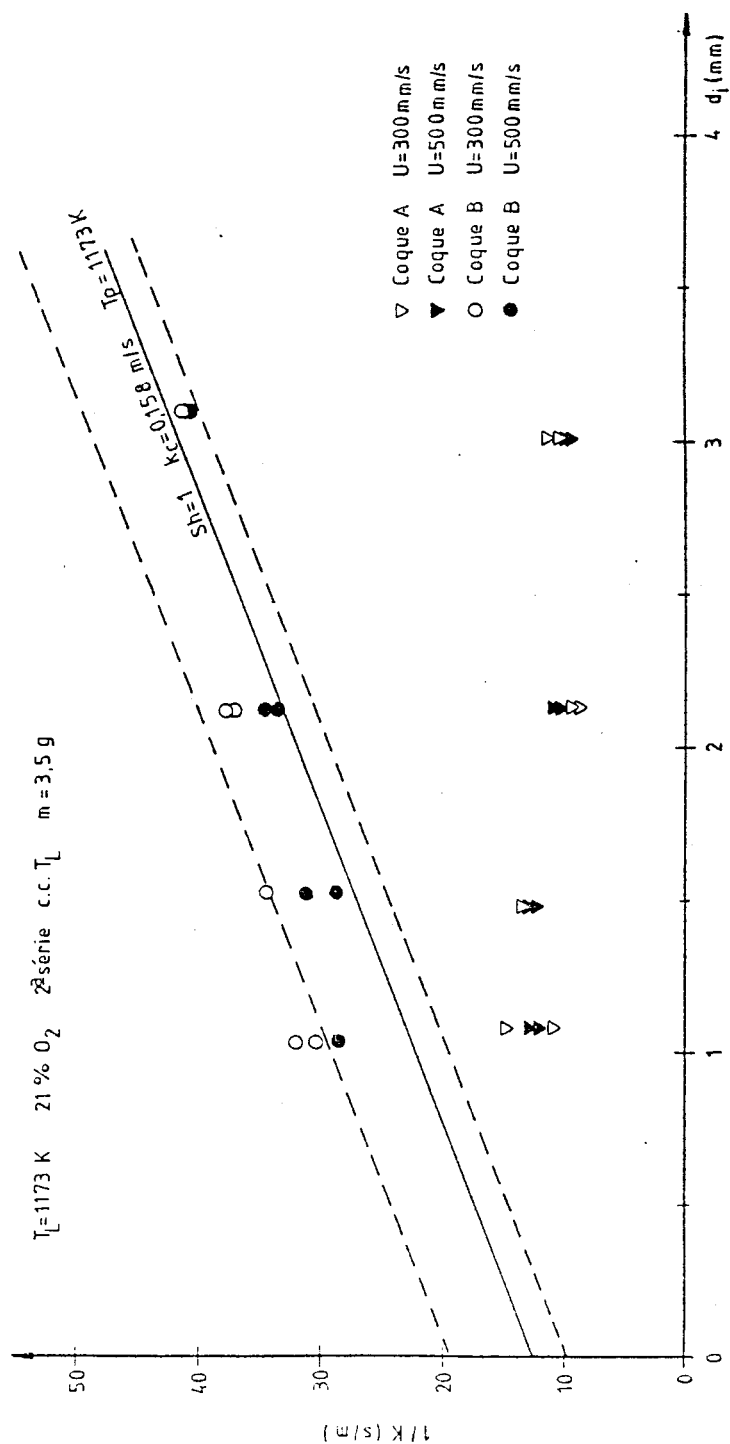


Fig. 3.8 - Valores de $1/K$ vs. d antes da quebra das partículas a $T_L = 1173 \text{ K}$.

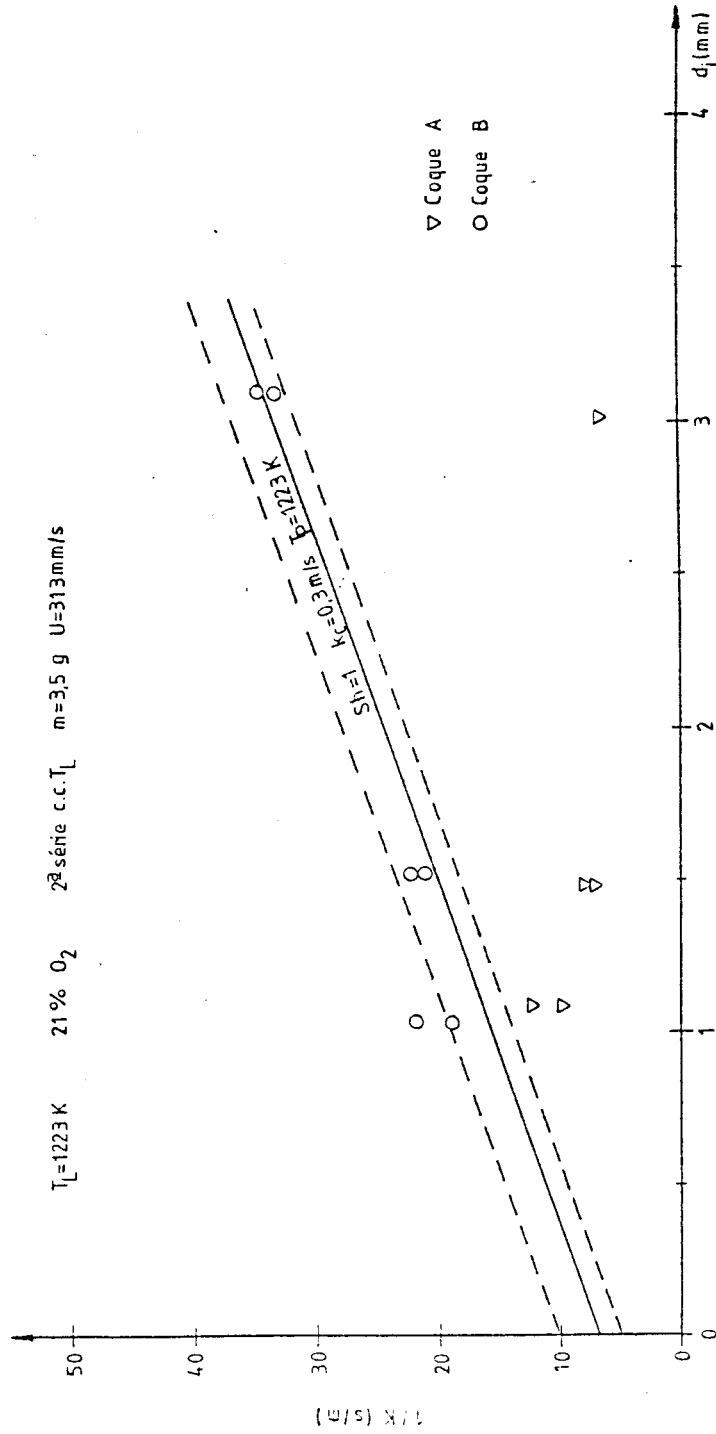


Fig. 3.9 - $1/K$ vs. d_i a $T_L = 1223 \text{ K}$.

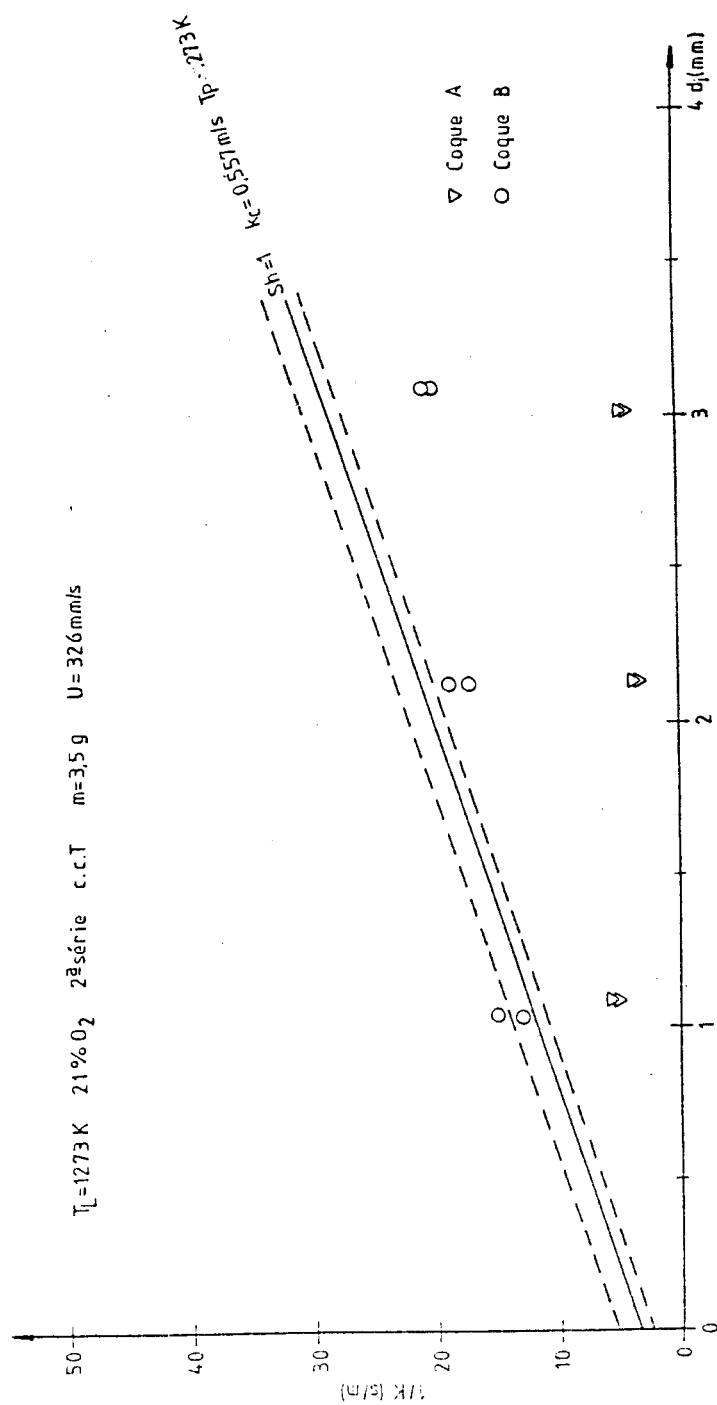


Fig. 3.10 - $1/K$ vs. d_i a $T_L = 1273\text{ K}$.

Fig. 3.11 - Valores iniciais de $1/K$ para o coque D.

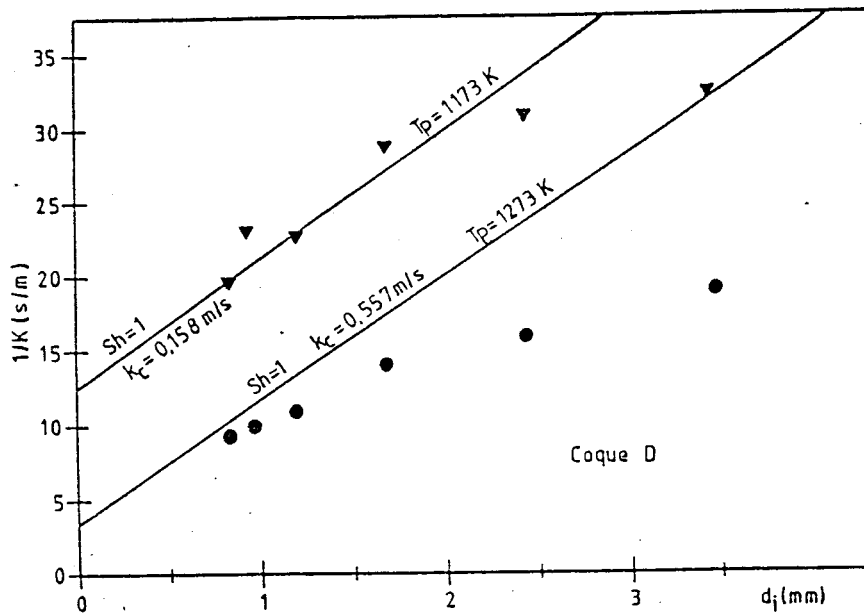
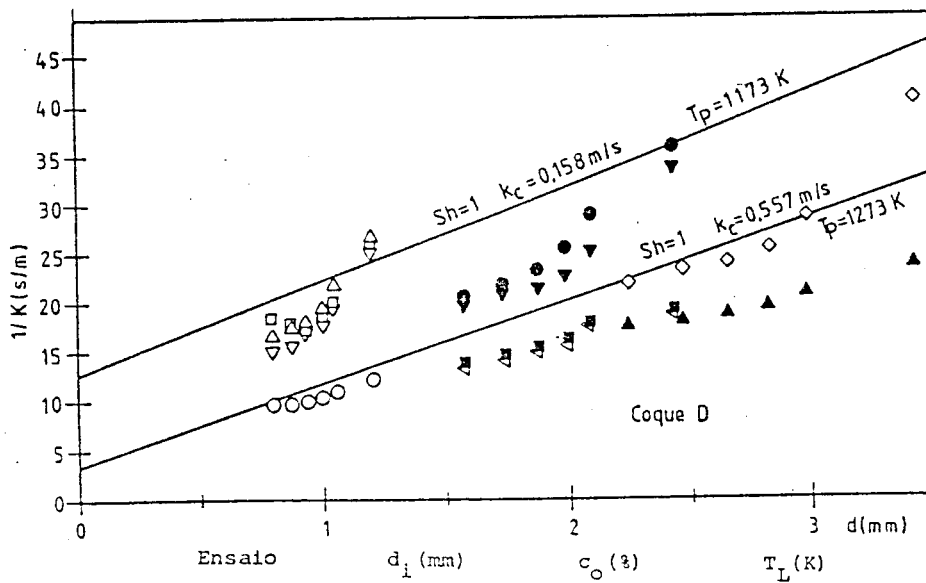


Fig. 3.12 - Variação de $1/K$ durante a queima para o coque D.



Ensaio	d_i (mm)	c_o (%)	T_L (K)
● D1	2,43	21	1173
▼ D2	2,43	6,1	1173
■ D3	2,43	21	1273
▲ D4	3,43	21	1273
◇ D5	3,43	21	1173
○ D6	1,2	1,06	1273
□ D7	1,2	1,06	1173
▽ D8	1,2	2,21	1173
△ D9	1,2	6,2	1173
◁ D10	2,43	6,1	1273

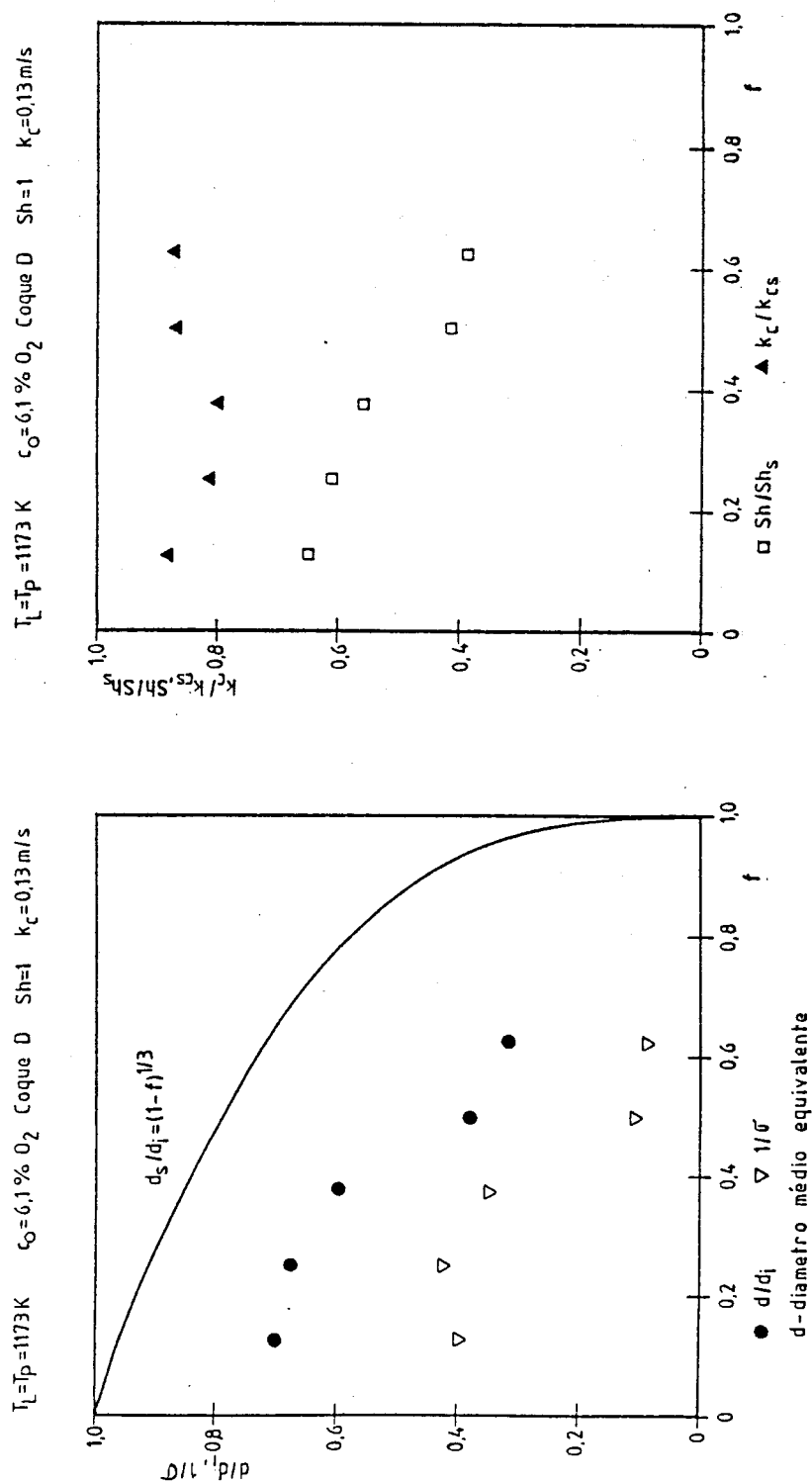
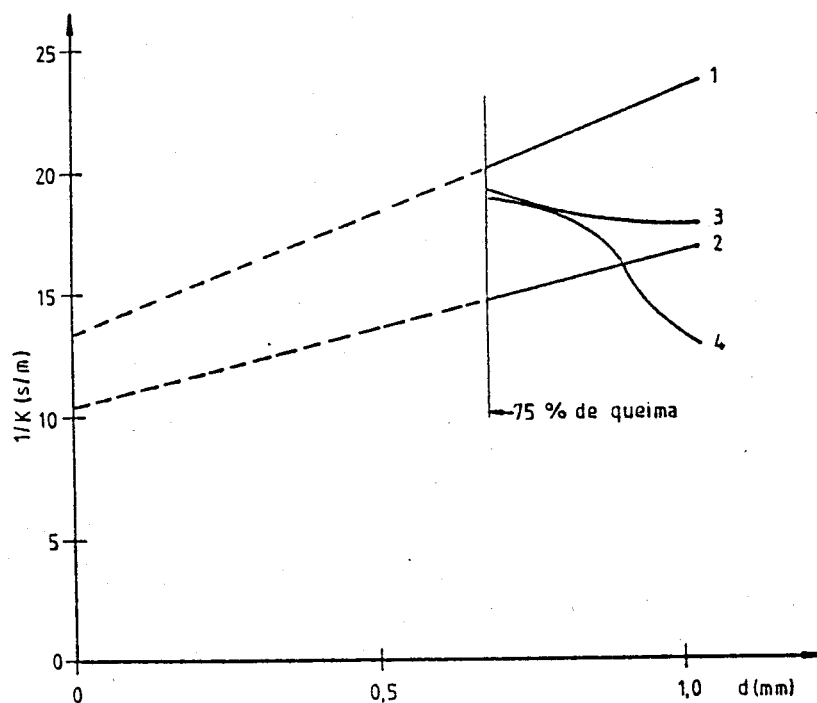


Fig. 3.13 - Fragmentação do coque D.
 Evolução do número de par-
 tículas e dos diâmetros
 suposto e real das parti-
 culas.

Fig. 3.14 - Fragmentação do coque D.
 Efeito sobre os valores
 obtidos para Sh e k_c .



Simulação de queima de cargas de coque A

Valores admitidos:

$T_L = T_P = 1173 \text{ K}$, $c_O = 21 \% \text{ O}_2$, $U = 300 \text{ mm/s}$, $D_G = 209 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

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

$d_n = 1,1 \text{ mm}$, $d_i = 108 \text{ mm}$, $\rho_c = 1360 \text{ Kg/m}^3$, $m_c = 2,8 \text{ g}$, $N_c = 3121 \text{ partículas}$

Linha Fracções

1	1	$\alpha_{1i} = 1$	$\gamma_{1i} = 1$
2	2	$\alpha_{1i} = 0,794$	$\gamma_{1i} = 1$
		$\alpha_{2i} = 0$	$\gamma_{2i} = 0$
3	3	$\alpha_{1i} = 1$	$\gamma_{1i} = 0,60$
		$\alpha_{2i} = 0,8$	$\gamma_{2i} = 0,25$
		$\alpha_{3i} = 0,5$	$\gamma_{3i} = 0,15$
4	4	$\alpha_{1i} = 1$	$\gamma_{1i} = 0,5$
		$\alpha_{2i} = 0,75$	$\gamma_{2i} = 0,25$
		$\alpha_{3i} = 0,5$	$\gamma_{3i} = 0,125$
		$\alpha_{4i} = 0,25$	$\gamma_{4i} = 0,125$

Fig. 3.15 - Simulação da queima de cargas de coque com vários graus de fragmentação.

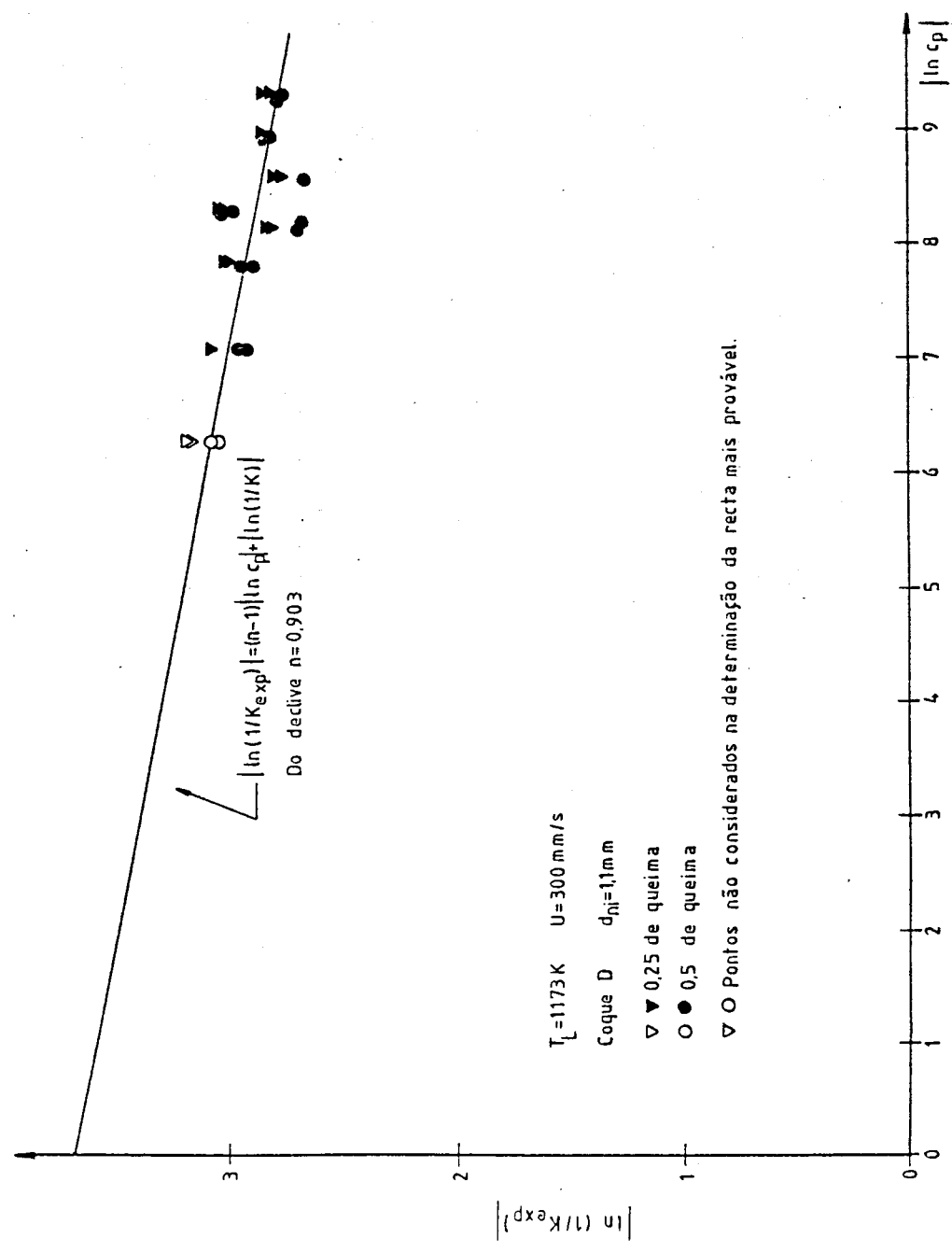


Fig. 3.16 - Determinação da ordem global da reacção através de ensaios de queima do coque D em misturas diluídas.

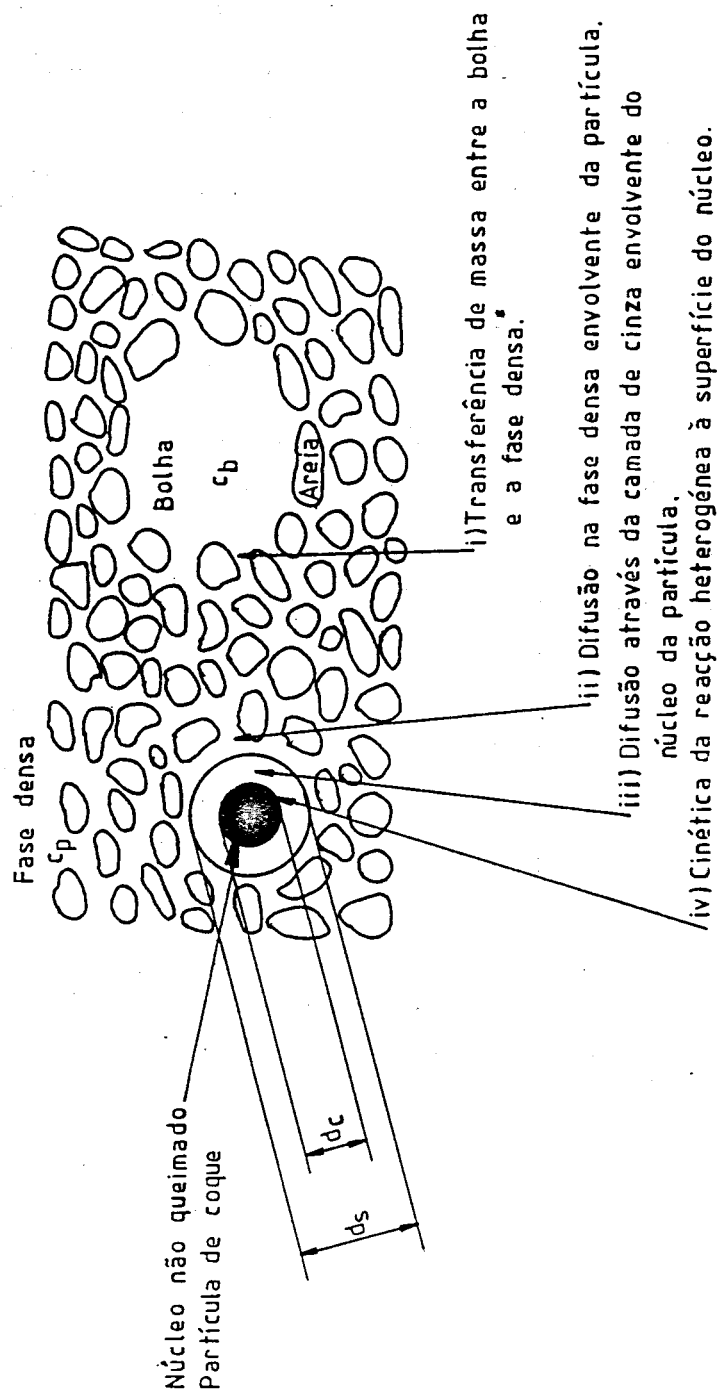


Fig. 4.1 - Partícula do coque C a queimar na fase densa do leito fluidizado.

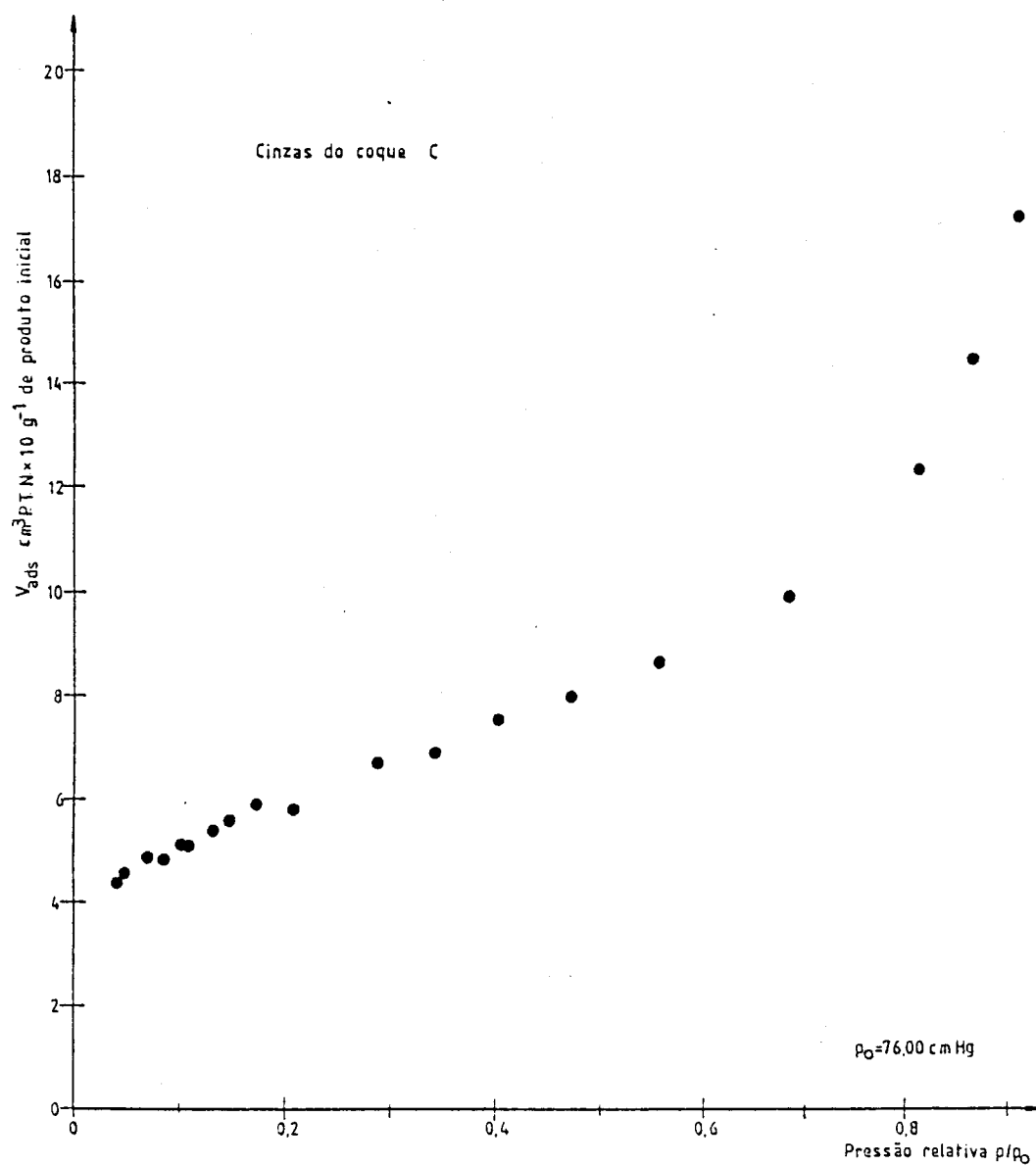


Fig. 4.2 - Isotérmica BET para a cinza do coque C.

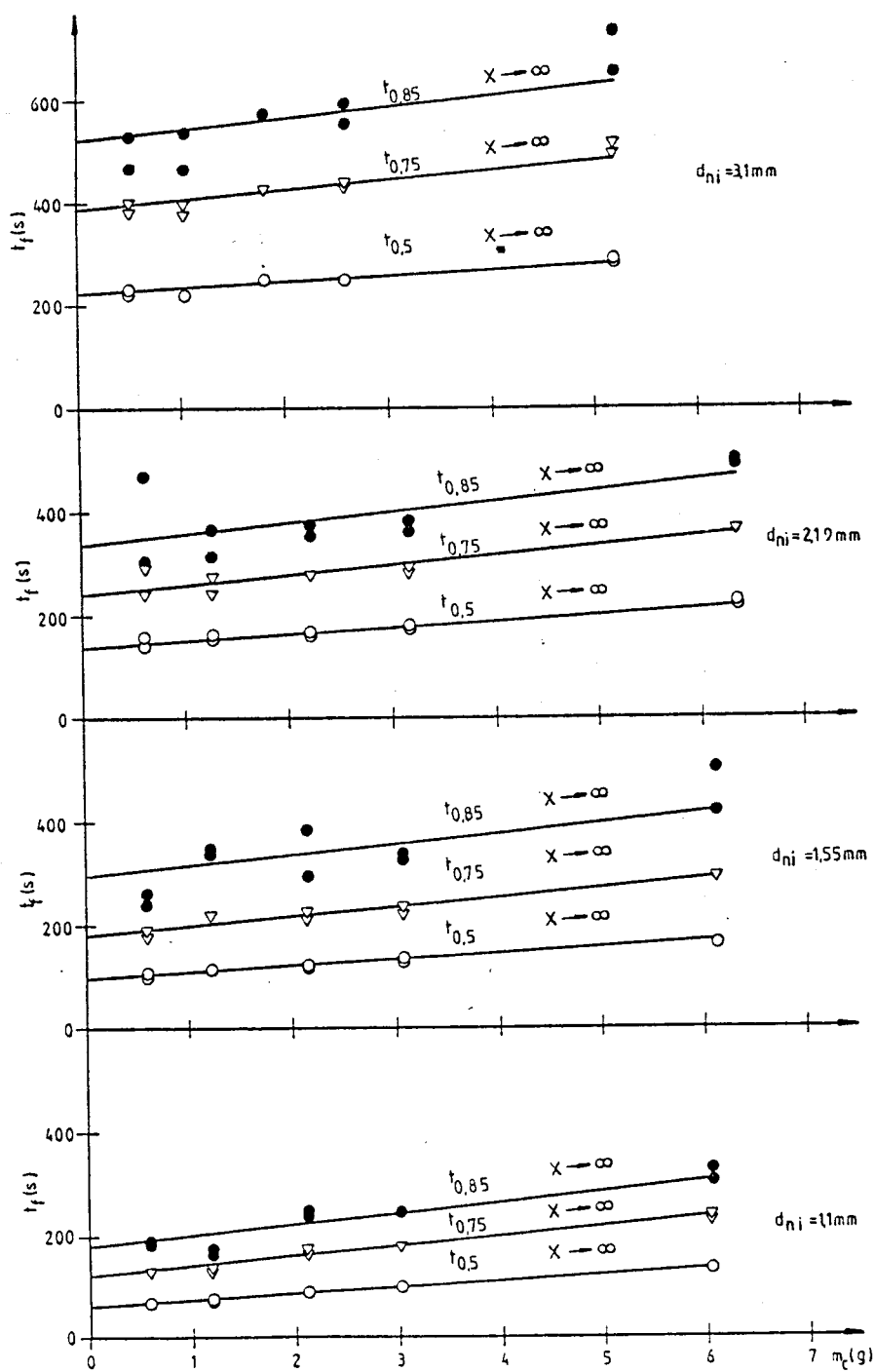


Fig. 4.3 - t_f vs. m_c para o coque C c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$ e $U = 300\text{mm/s}$.

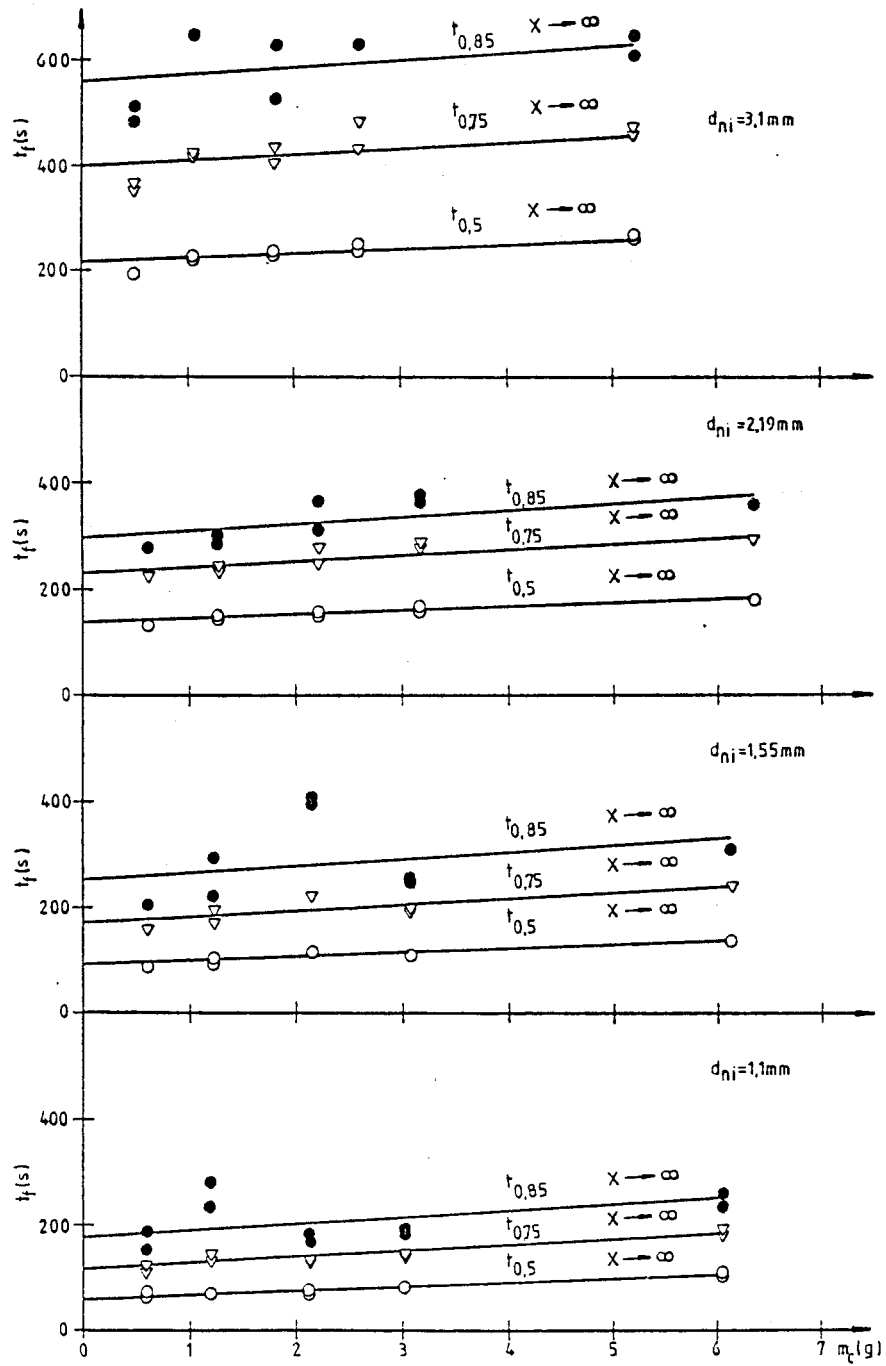


Fig. 4.4 - t_f vs. m_c para o coque C c.c. T_L a $T_L = 1173K$ e $U = 500mm/s$.

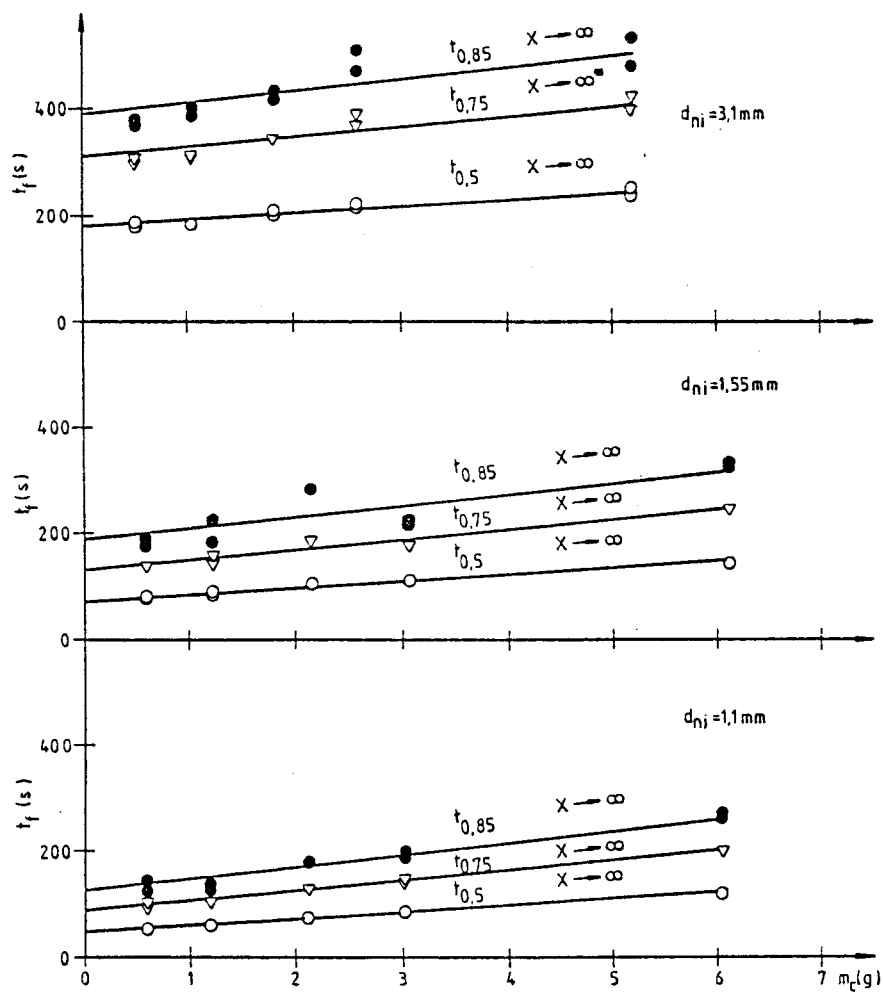


Fig. 4.5 - t_f vs. m_c para o coque C c.c. T_L a $T_L = 1223\text{K}$ e $U = 313\text{mm/s}$.

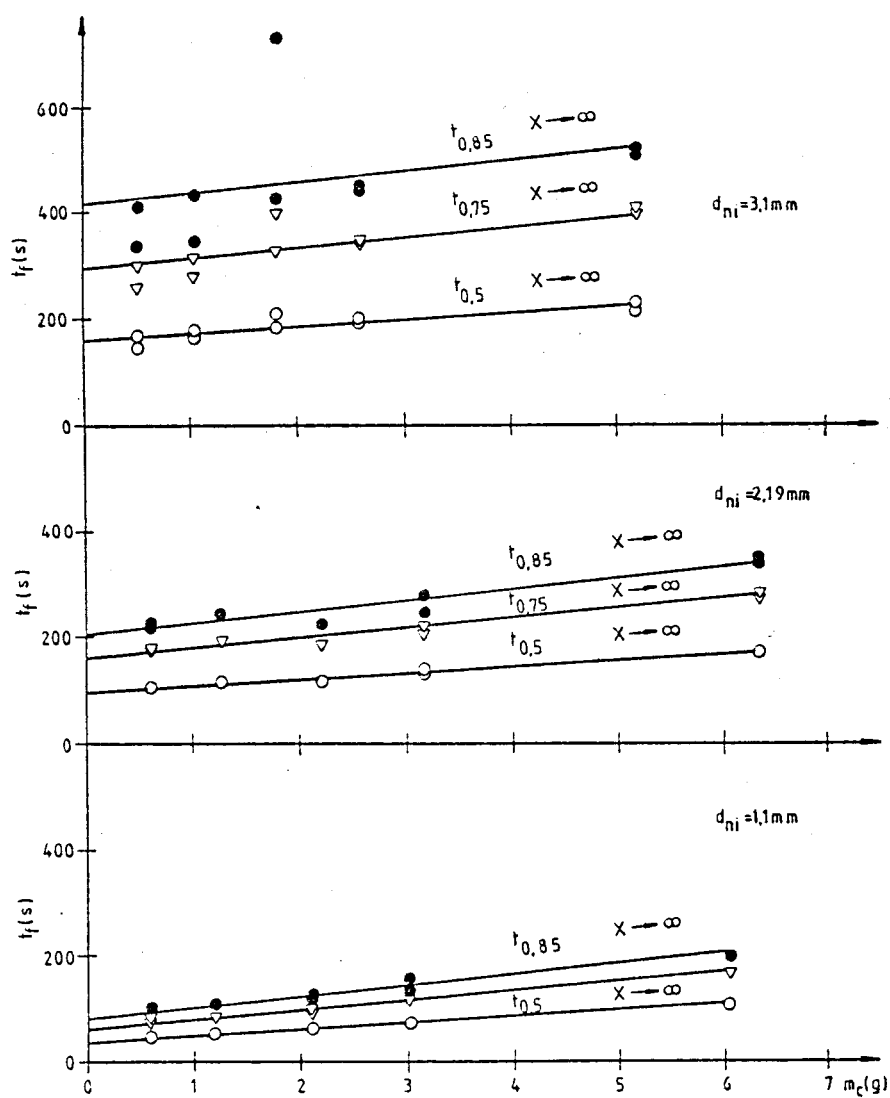


Fig. 4.6 - t_f vs. m_c para o coque C c.c. T_L a $T_L = 1273\text{K}$ e $U = 326\text{mm/s}$.

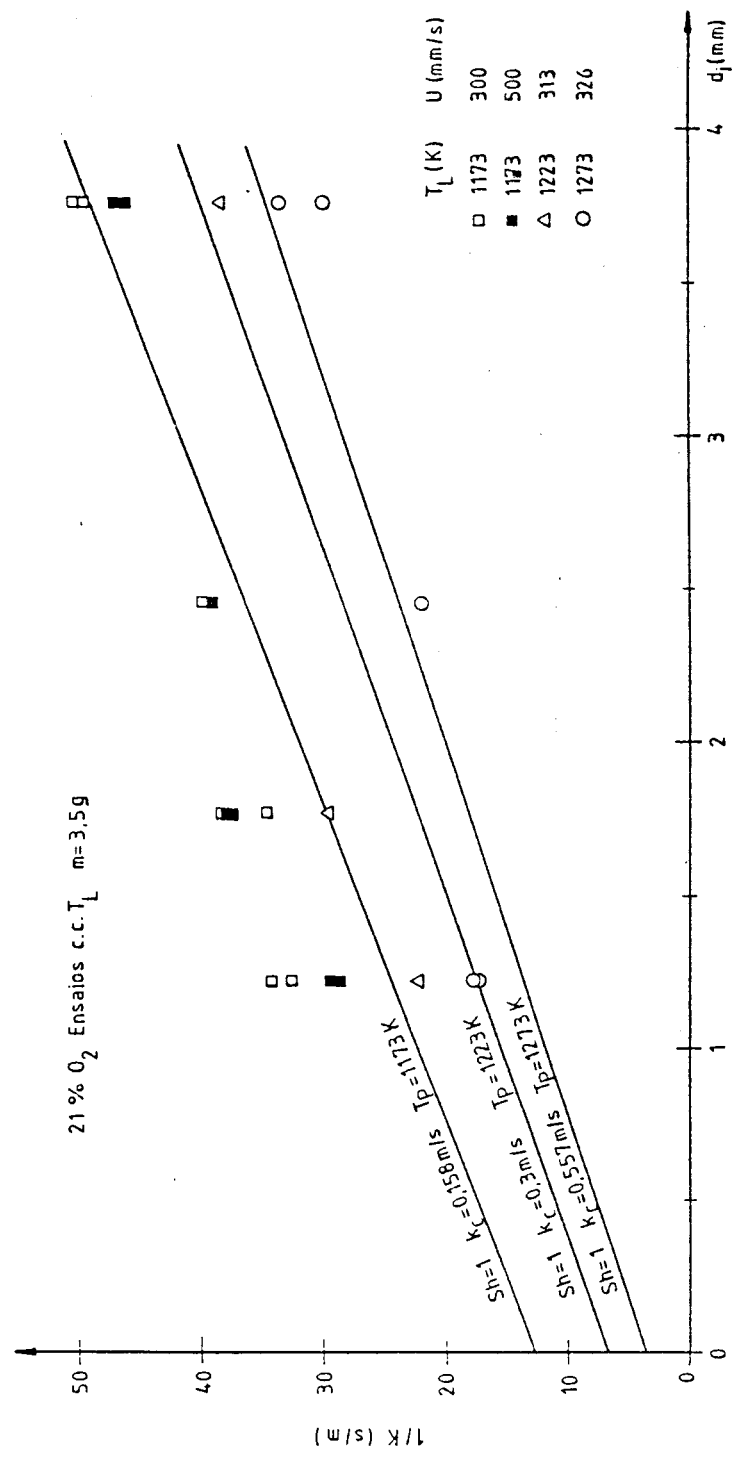


Fig. 4.7 - $1/K$ vs. d_i para o coque C em ensaios c.c.T_L.

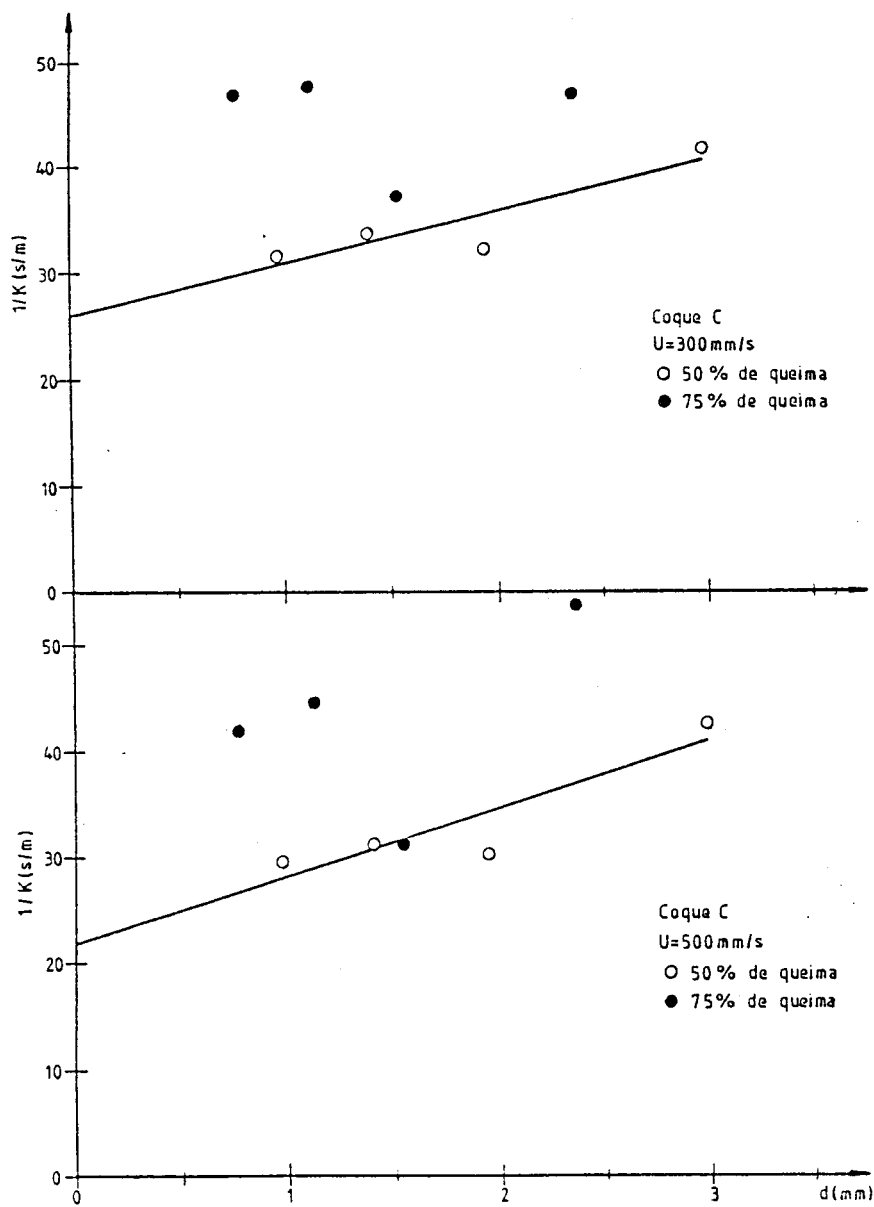


Fig. 4.8 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para o coque C c.c. T_L a $T_L = 1173\text{K}$. A recta mais provável foi calculada só com os valores de 50% de queima.

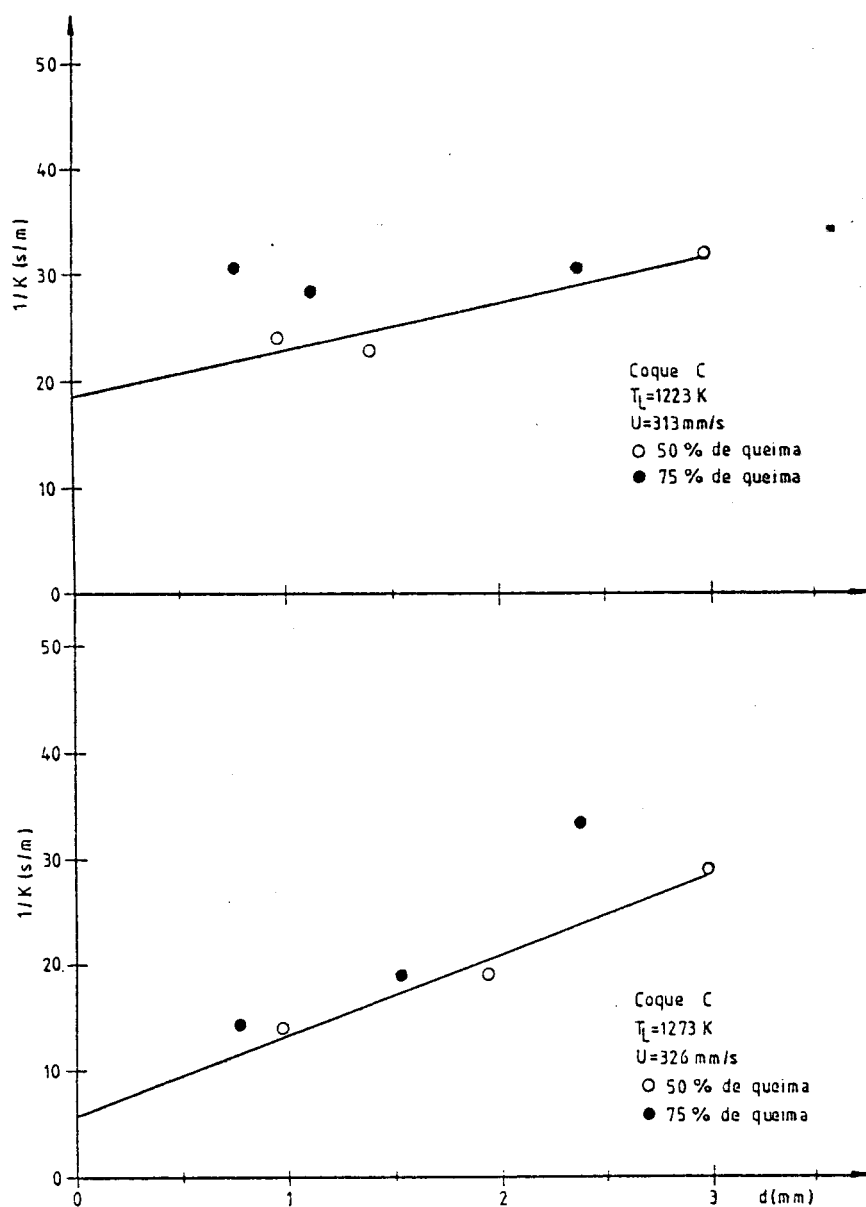


Fig. 4.9 - Valores médios instantâneos de $1/K$ vs. d para o coque C para $T_L = 1223$ e 1273K c.c. T_L . As linhas mais prováveis foram calculadas com os valores a 50% de queima.

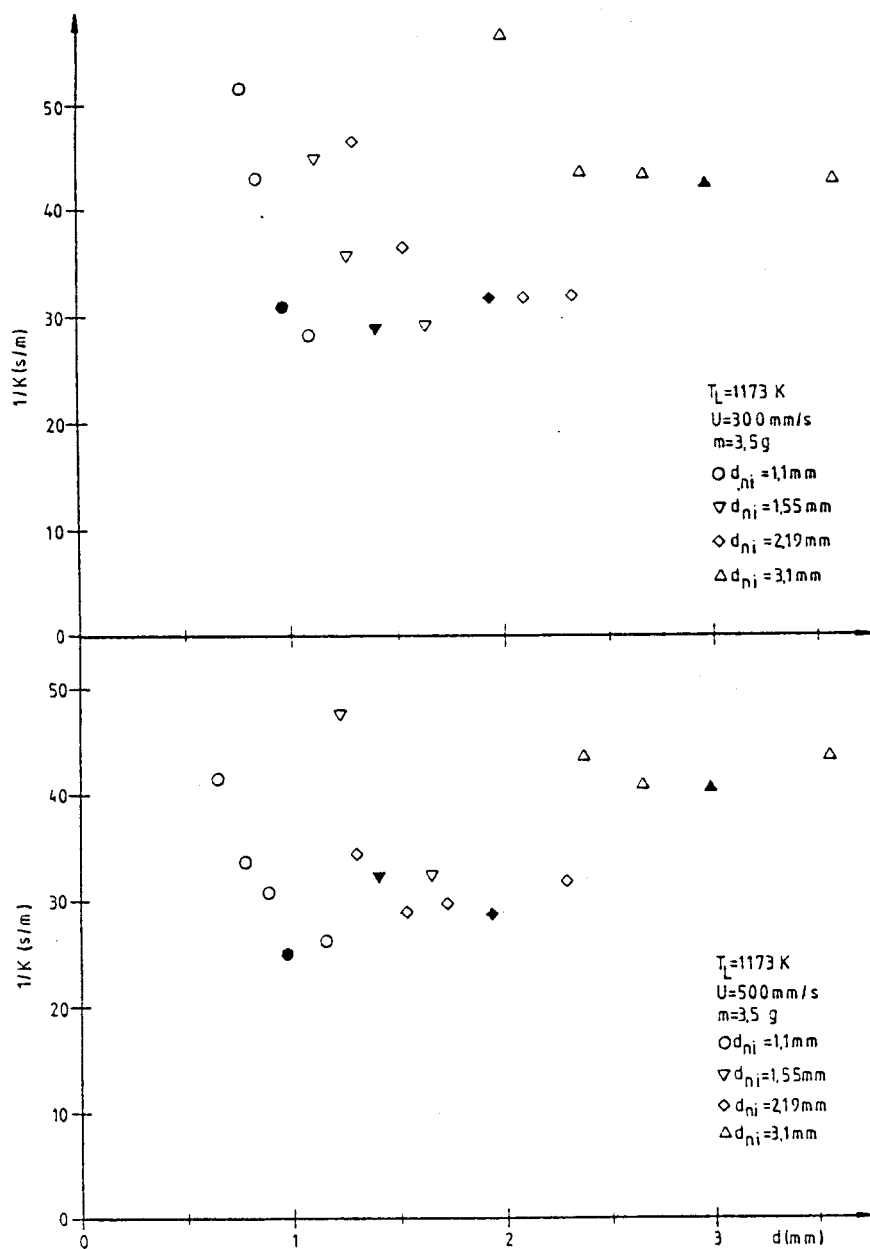


Fig. 4.10 - Evolução de $1/K$ durante a queima para o coque C a $T_L = 1173 \text{ K}$. Os pontos a cheio referem-se a 50% de queima.

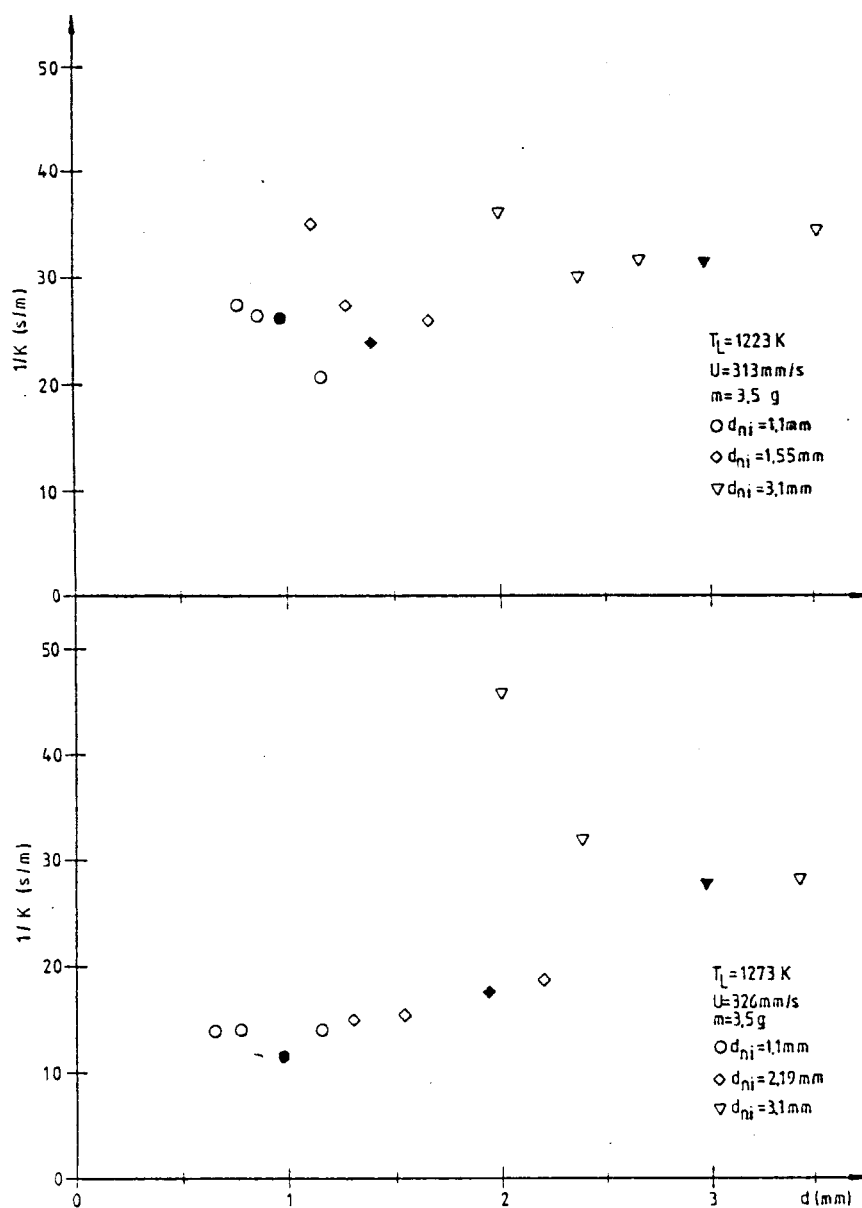


Fig. 4.11 - Evolução de $1/K$ durante a queima de coque C a $T_L = 1223 \text{ K}$ e 1273 K . Os pontos a cheio referem-se a 50% de queima.

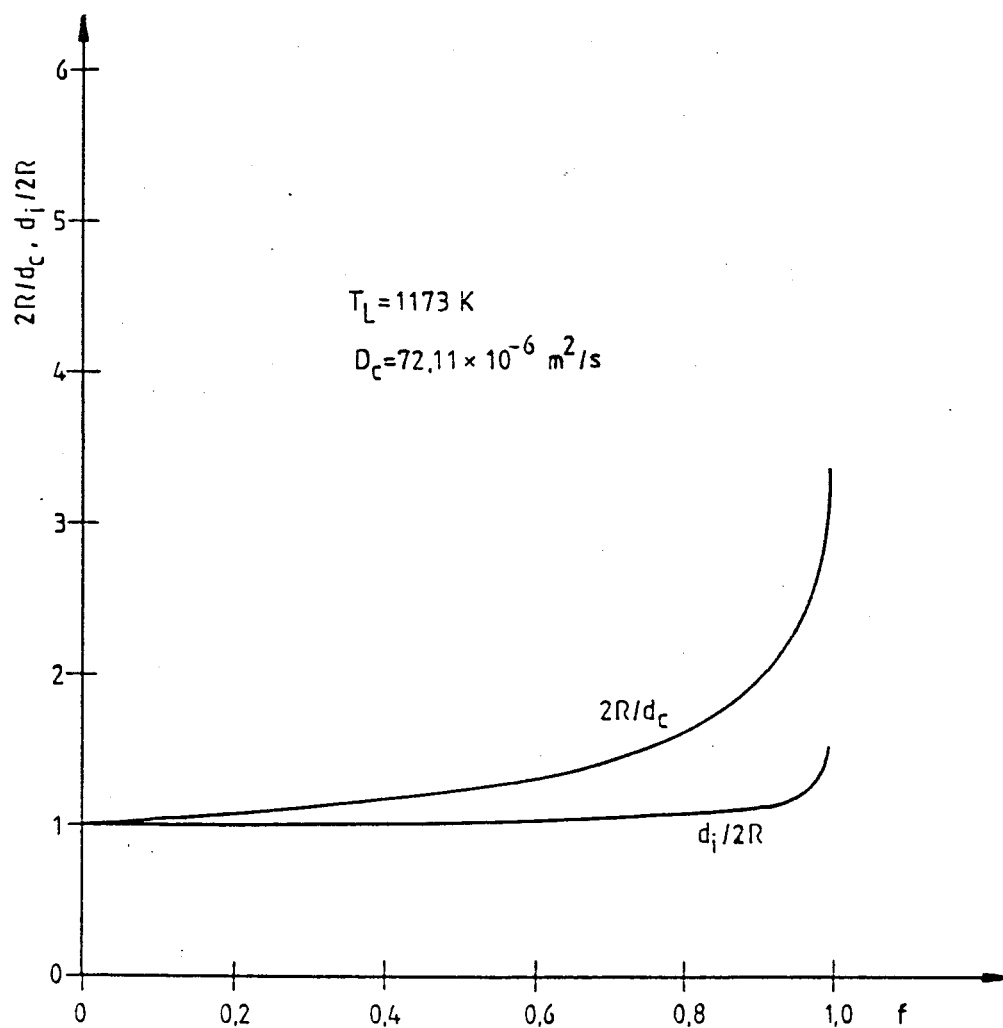


Fig. 4.12 - Localização da combustão do CO.

Fig. 5.1 - Conversão entre as coordenadas cartesianas e as esferoidais oblongas.

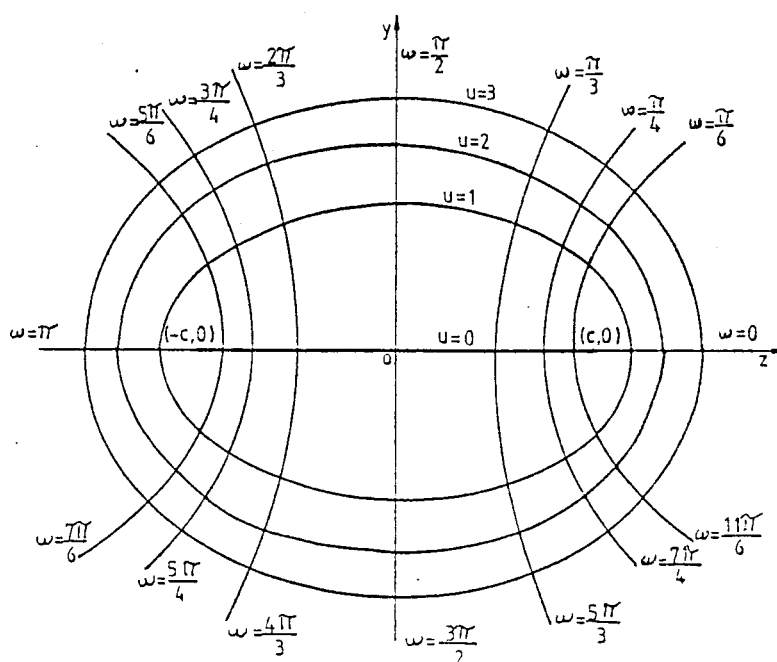
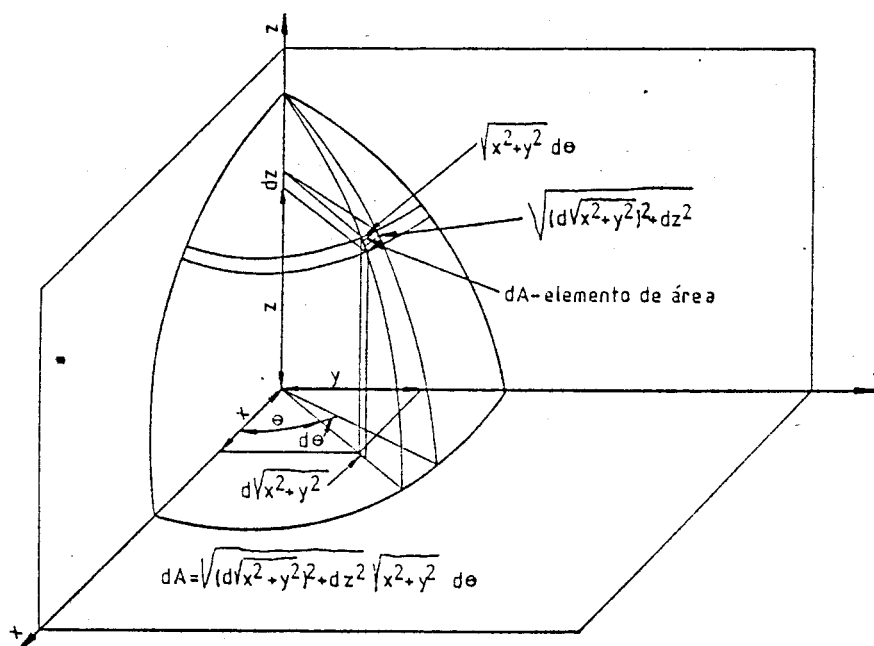


Fig. 5.2 - Coordenadas cilíndricas elípticas. Ver Spiegel (1969).

Fig. 5.3 - Evolução de Sh_{eli} com a excentricidade da partícula em controlo difusional.

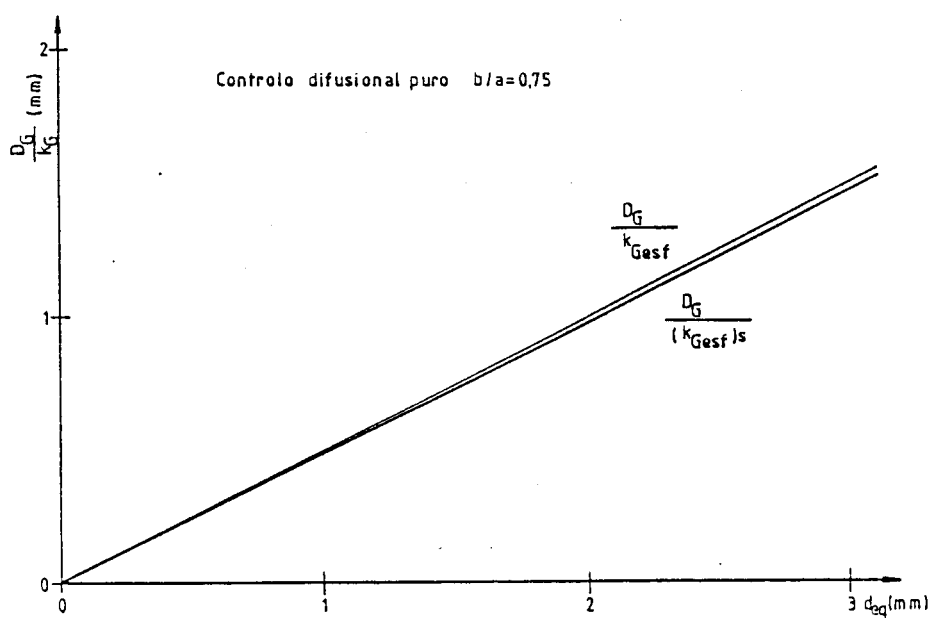
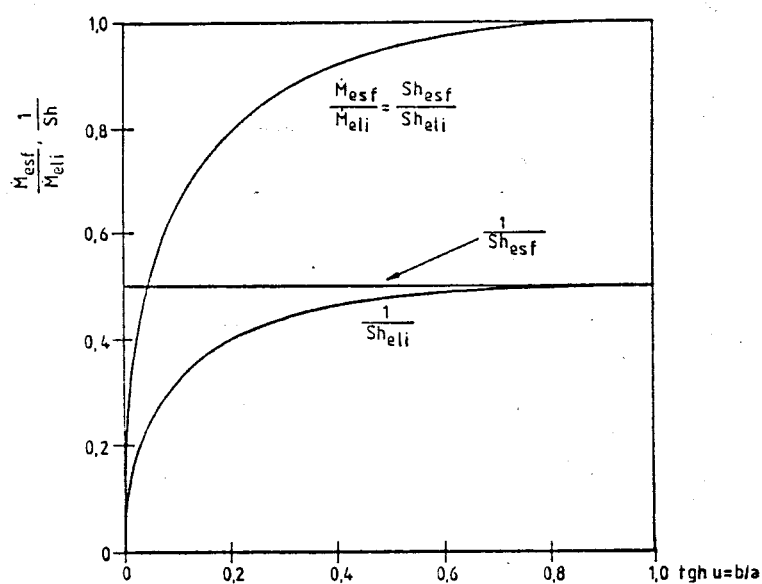


Fig. 5.4 - Efeito da suposição como esferas de partículas elipsóides de revolução. Controlo difusional, $b/a = 0,75$.

Fig. 5.5 - Efeito da suposição como esferas de partículas elipsóides de revolução. Controle difusional, $b/a = 0,5$.

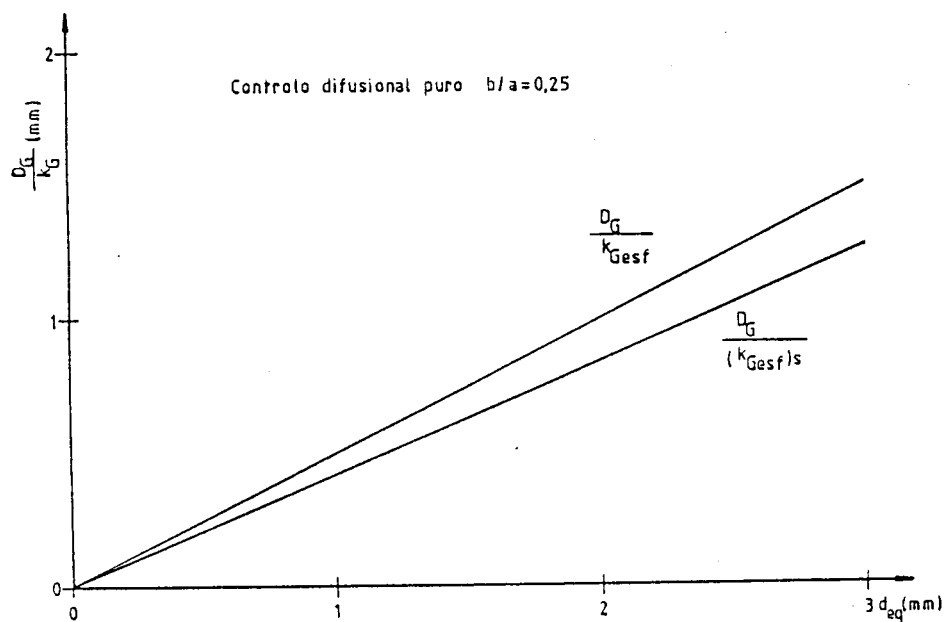
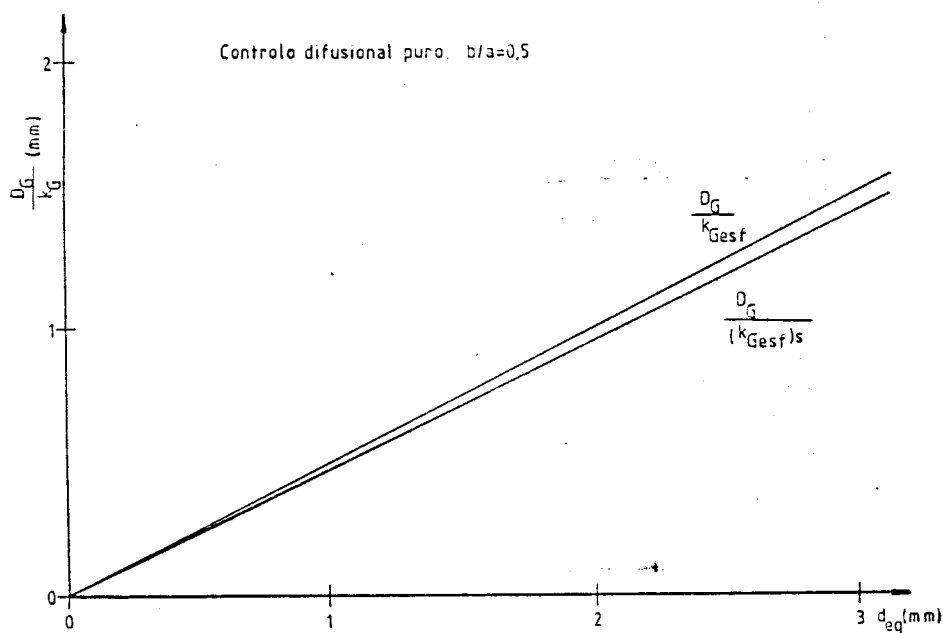


Fig. 5.6 - Efeito da suposição como esferas de partículas elipsóides de revolução. Controle difusional, $b/a = 0,25$.

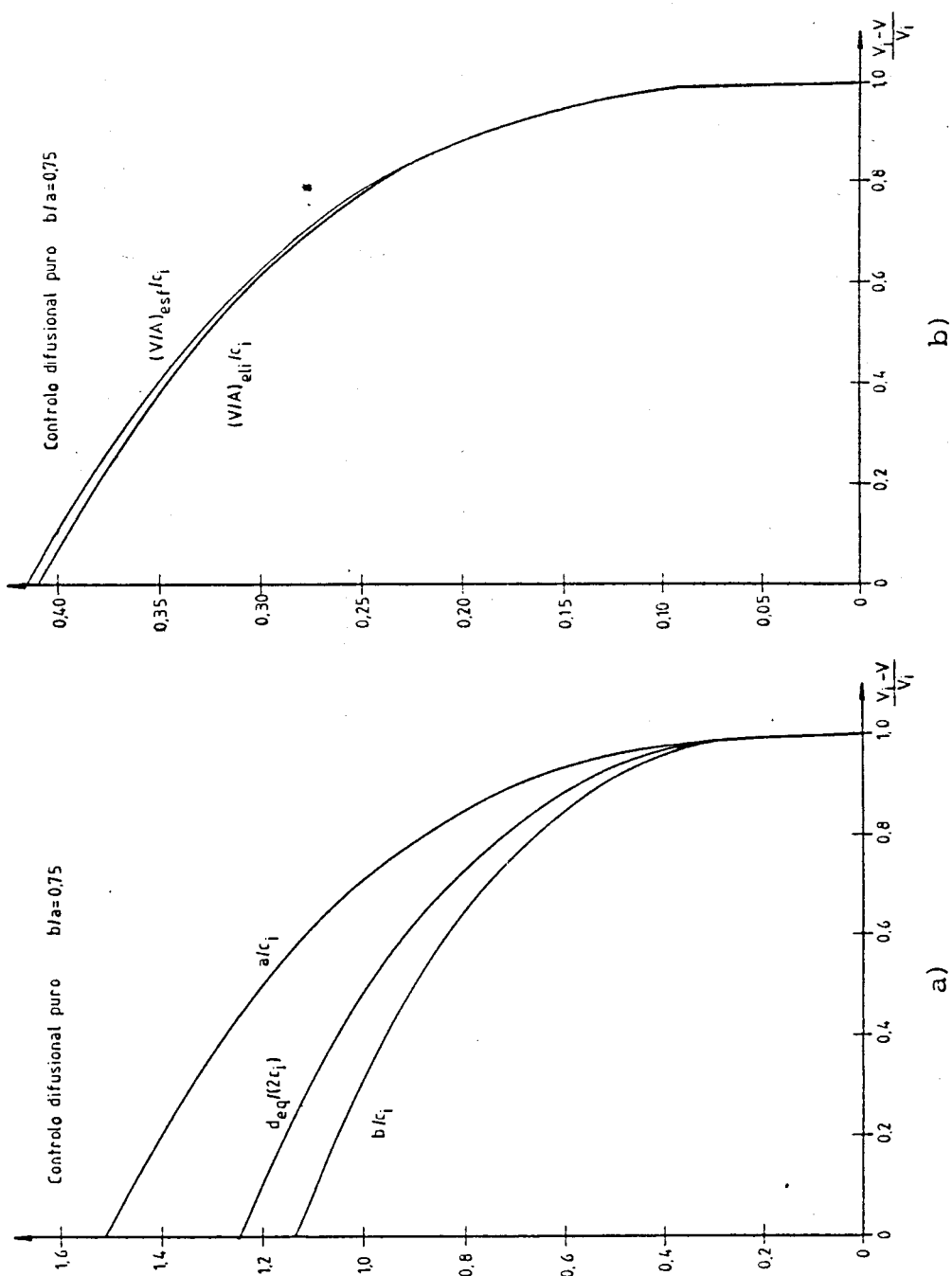


Fig. 5.7 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controlo difusional, $b/a=0,75$.

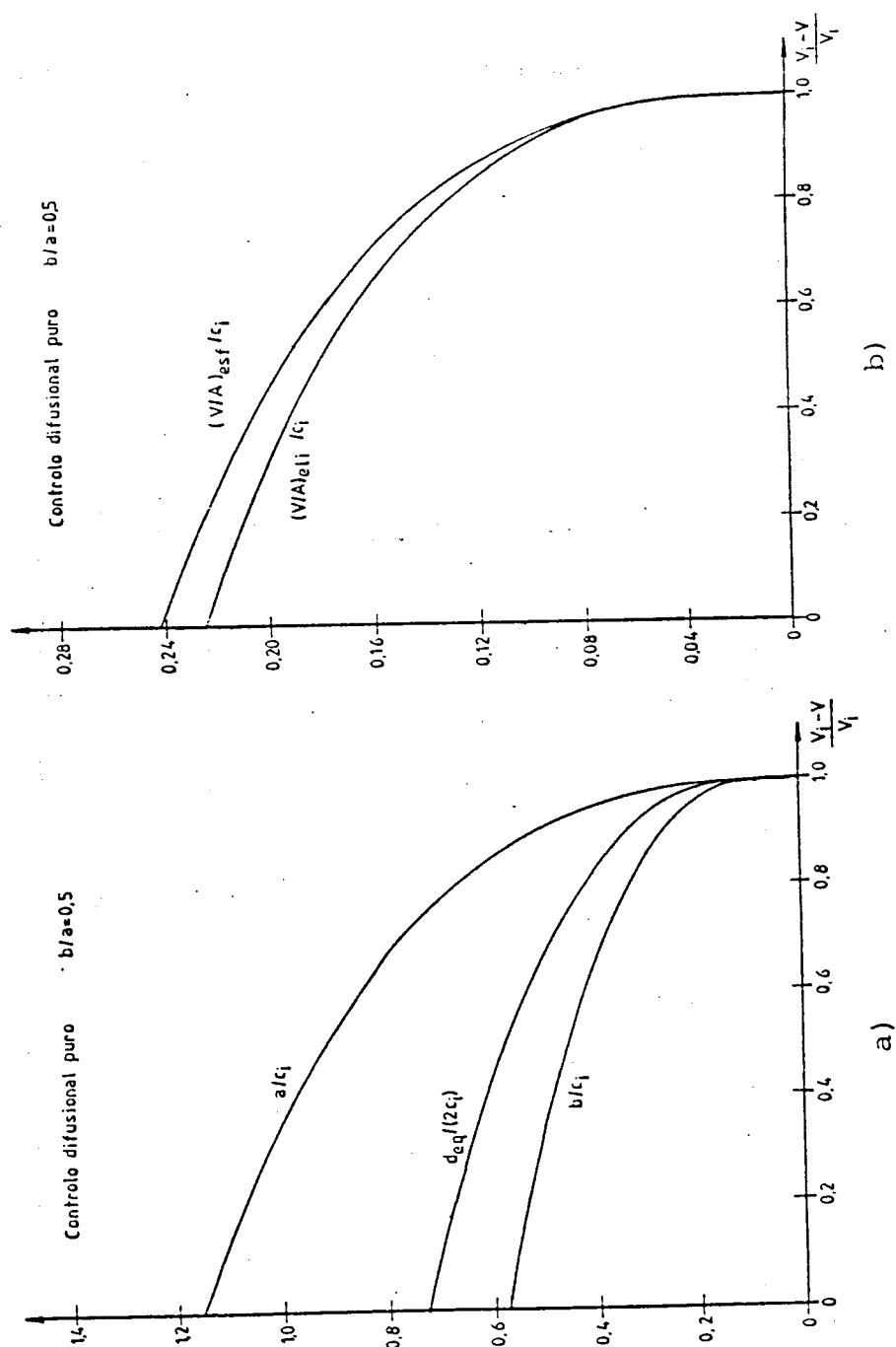


Fig. 5.8 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controle difusional, $b/a = 0,5$.

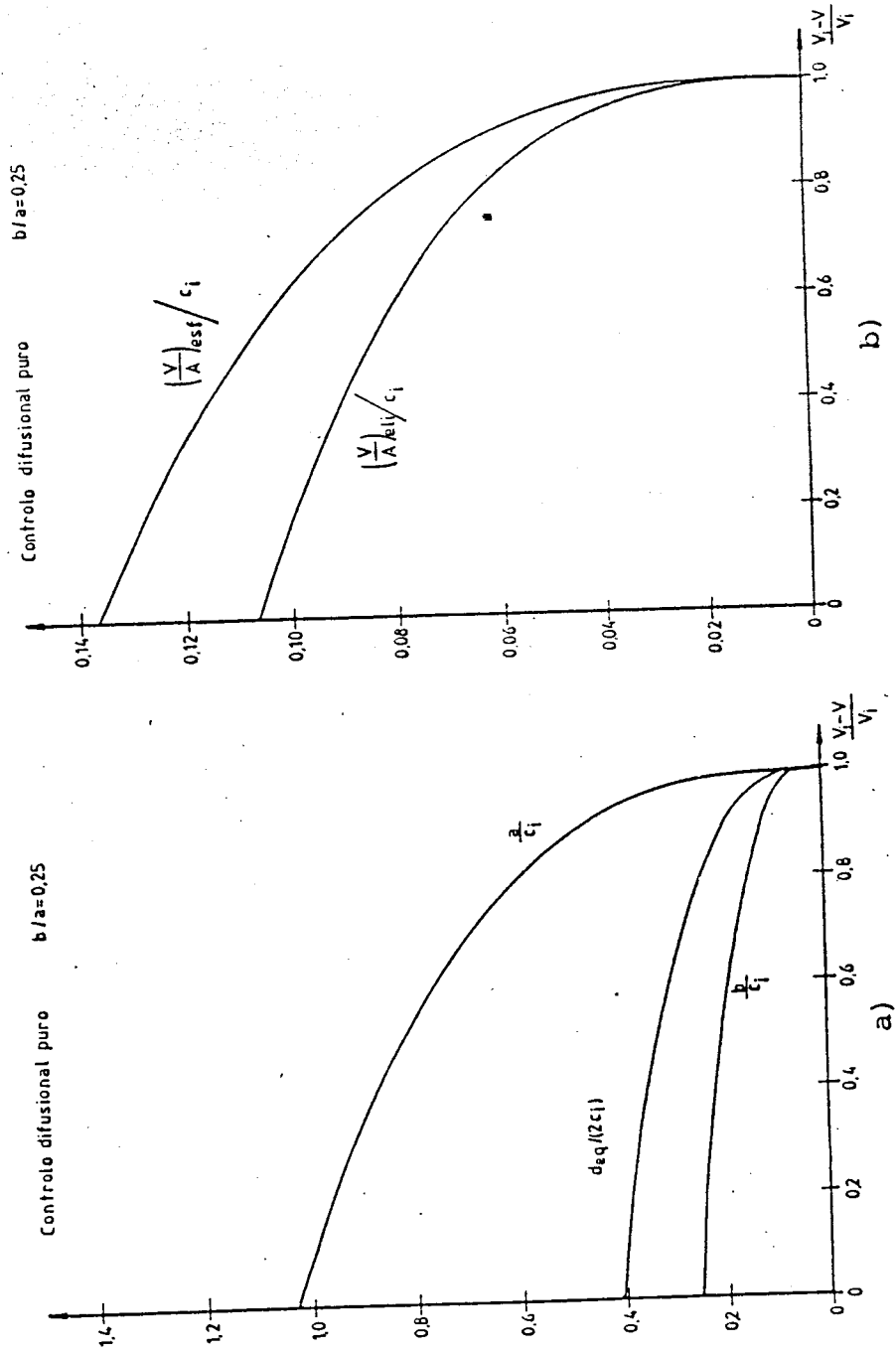


Fig. 5.9 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controle difusional, $b/a = 0,25$.

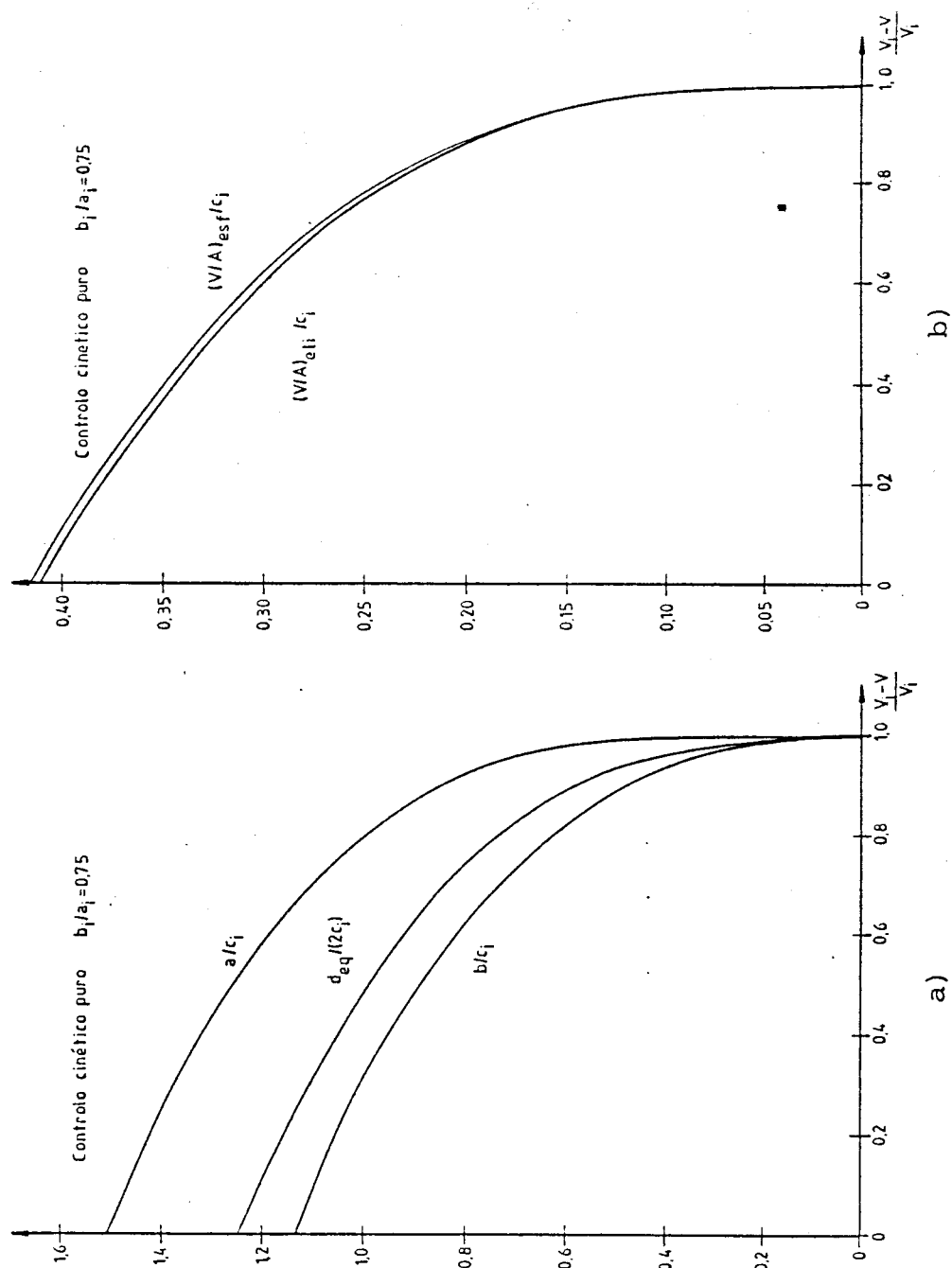


Fig. 5.10 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controle cinético, $b_i/a_i = 0,75$.

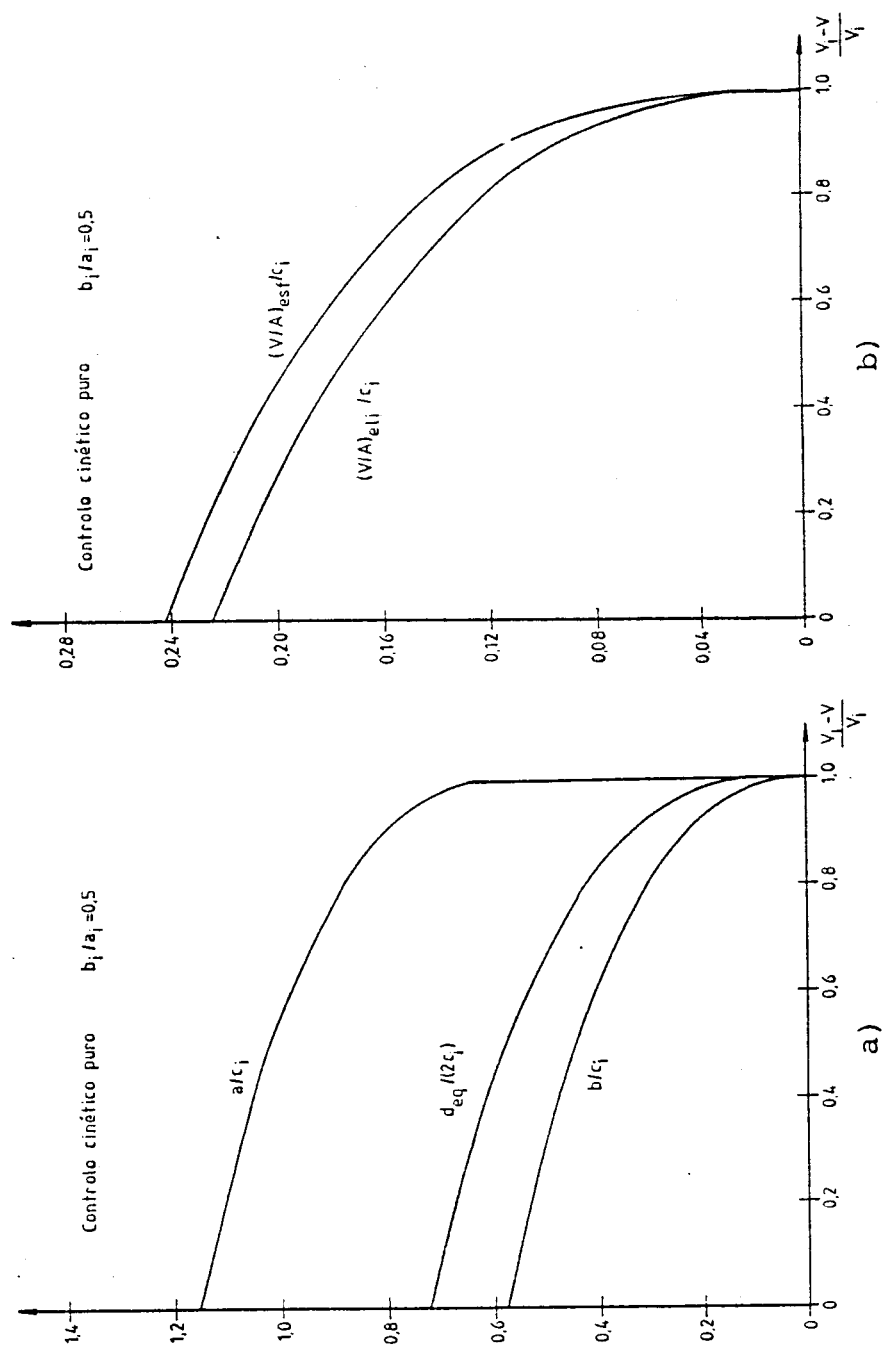


Fig. 5.11 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controle cinético, $b_i/a_i = 0,5$.

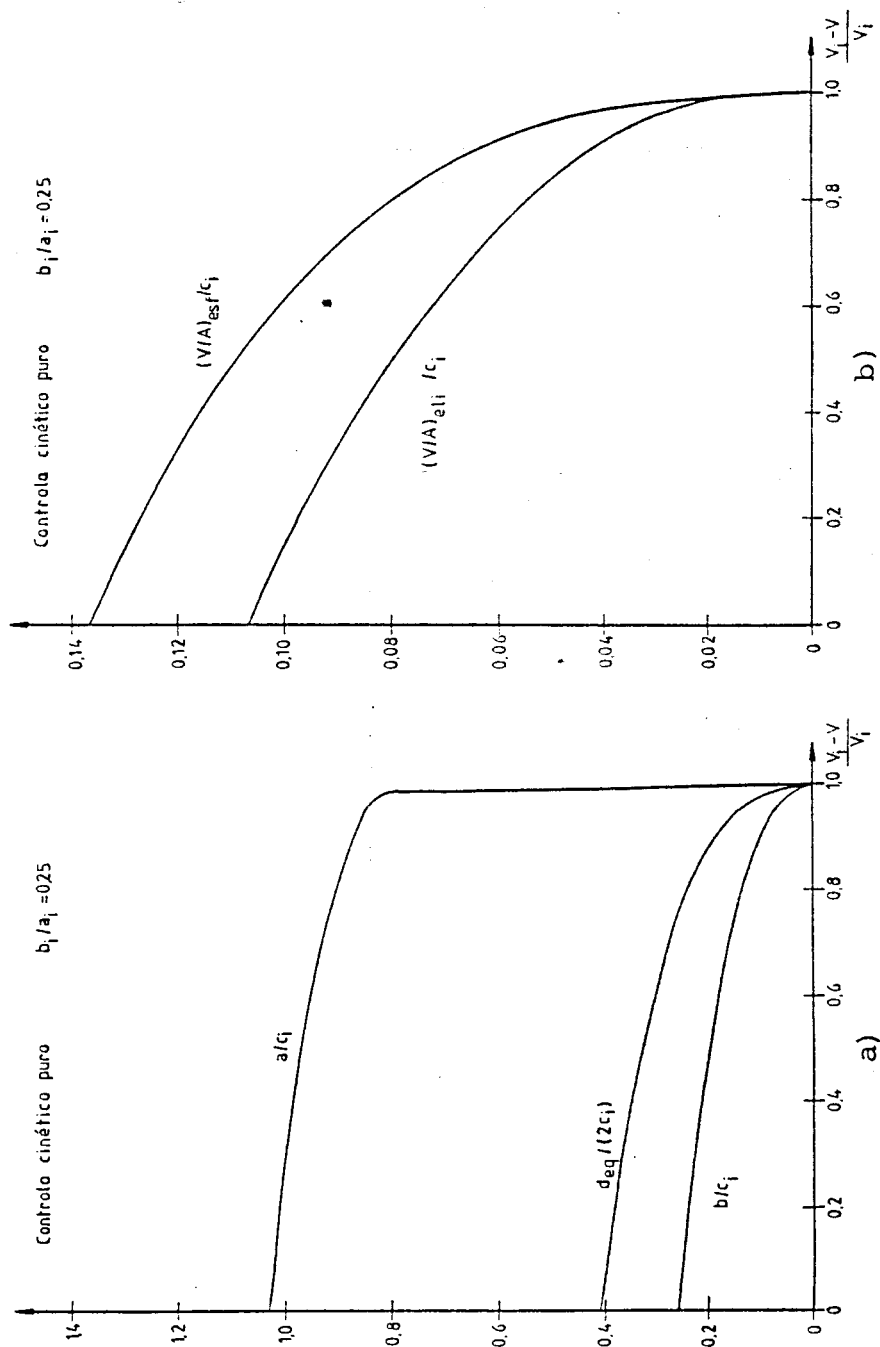


Fig. 5.12 - Evolução da forma das partículas elipsóides de revolução em controle cinético, $b_i/a_i = 0,25$.

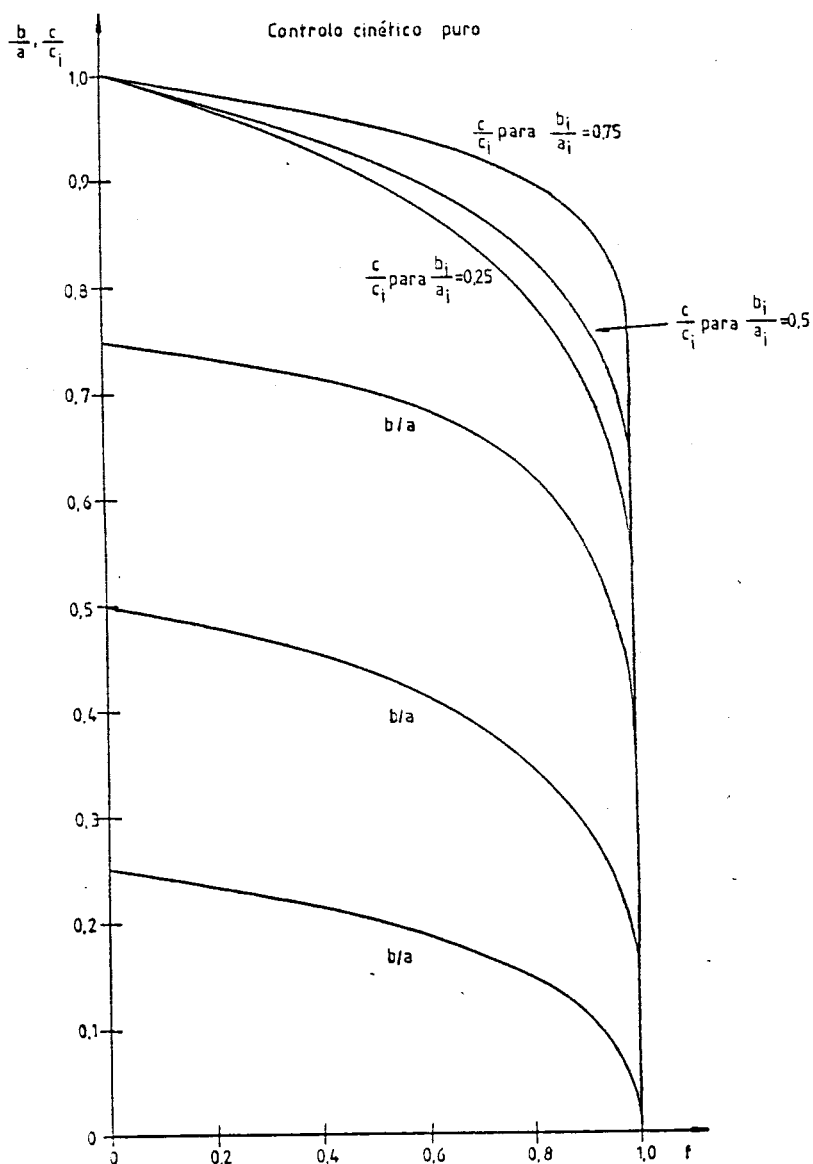


Fig. 5.13 - Evolução da razão b/a e da distância focal c para partículas elipsóides de revolução em controlo cinético.

Fig. 5.14 - Comparação entre $1/K$ obtido para o elipsóide admitido como esfera e o verdadeiro valor de $1/K$ para o elipsóide em controle cinético.

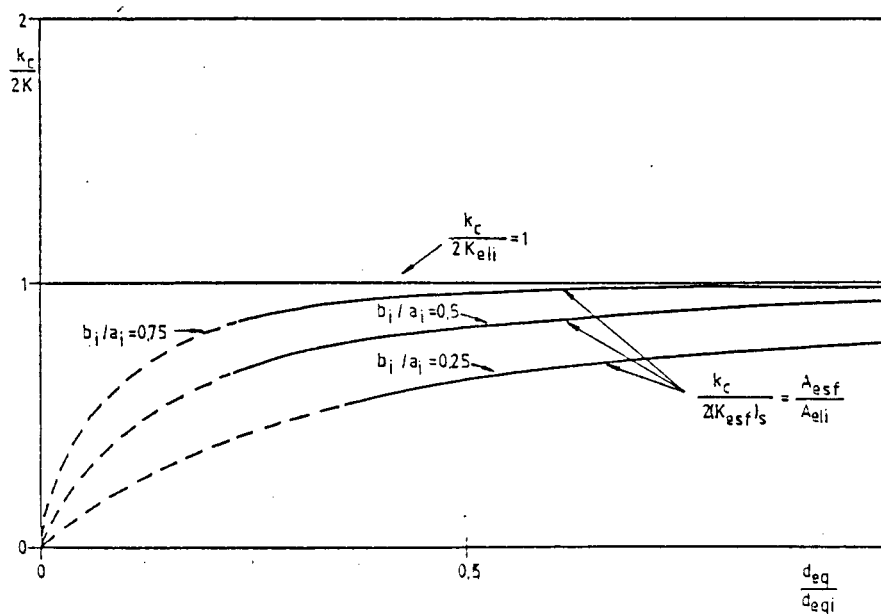
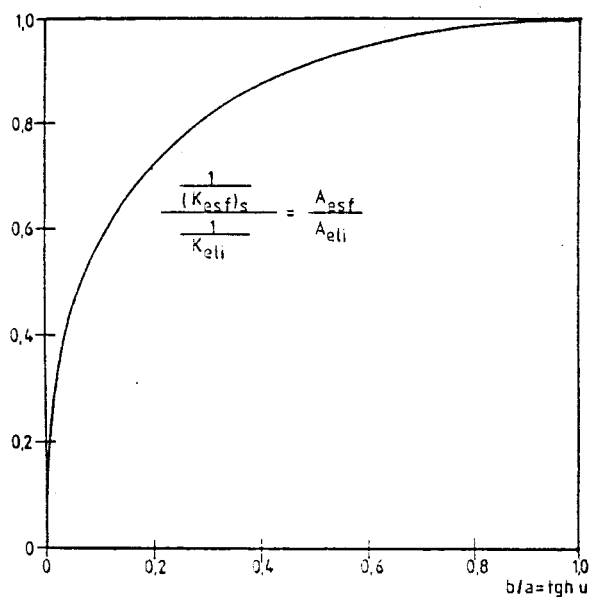


Fig. 5.15 - Comparação entre a resistência global adimensionalizada $k_c/2K$ para o elipsóide de suposto esfera e o verdadeiro valor para o elipsóide em controle cinético.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000006611