

## COMBUSTÃO DO ANTRACITO COM PEDRAS CALCÁRIAS: CAPTURA DE POLUENTES<sup>1</sup>

NEUCKAMP, Sandra<sup>2</sup>; SPILIMBERGO, A. Patricia<sup>3</sup>

**RESUMO:** O presente trabalho destina-se a pesquisar teoricamente os intervalos de temperatura para a captura efetiva dos poluentes do tipo  $SO_x$  por pedras calcárias fluidizadas, no processo de combustão do carvão do tipo Antracito, em combustores de leito fluidizado, através de um modelo que considera o equilíbrio químico em um meio reagente. Na resolução do sistema de equações algébricas não lineares resultante, utiliza-se o método de Newton. O controle da temperatura dos produtos de combustão em uma instalação, para que ocorra a captura efetiva dos poluentes  $SO_x$  sem prejuízos para o meio ambiente, é analisado através da injeção de ar e/ou água no meio reagente. As simulações numéricas realizadas mostram que a captura dos poluentes  $SO_x$  através da injeção de água nos produtos de combustão só se realiza se houver no meio reagente excesso de oxidante, além disso, se no meio reagente for injetado apenas ar a captura ocorre com eficácia.

**Palavras-chave:** Carvão. Poluentes. Combustor. Equilíbrio Químico.

### INTRODUÇÃO

O uso do carvão aumenta a cada ano na matriz energética mundial e esta tendência tem se revelado também, no setor energético nacional. Mas, no entanto, na literatura encontra-se que o carvão é composto por uma parcela de enxofre (S) (LITT *et al.*, 1984), dessa forma, no resultado de sua combustão se formam substâncias poluentes do tipo  $SO_2$  e  $SO_3$ , indicadas genericamente por  $SO_x$  e estas trazem vários prejuízos para o meio ambiente e a saúde humana.

Uma estratégia que tem se mostrado eficiente para a contenção dos gases poluentes é a utilização de partículas de pedra calcária ( $CaO^*$ ) sendo queimadas com o carvão no meio reagente, além disso, pesquisas mostram que nos sistemas fluidizados por ar (quando o carvão e a dolomita se apresentam triturados) os gases sulfúricos e sulfídricos podem ser capturados, inibindo a sua emissão na atmosfera. Desse modo, pesquisas experimentais e teóricas já estabelecem que a captura do enxofre pelo cálcio é realizada pelas reações totais:

- a) no caso de gaseificadores ocorrem os processos químicos:  $CaCO_3^*$  se decompõe em  $CaO^* + CO_2$  e  $CaO^* + H_2S$  se decompõe em  $CaS^* + H_2O$  (\* - indica substância condensada);
- b) no caso de combustores ocorrem os processos químicos:  $CaCO_3^*$  se decompõe em  $CaO^* + CO_2$  e  $CaO^* + SO_2 + 0,5O_2$  formam  $CaSO_4$ .

Para o modelamento das transformações (a) e (b) são aplicadas principalmente duas abordagens: a da termoquímica (sistemas quimicamente equilibrados) e a da cinética da captura.

Em geral, o modelo de equilíbrio químico é aplicado nas etapas iniciais das pesquisas e no anteprojeto, quando é necessário saber concretamente se existe, ou não, a possibilidade de captura efetiva do enxofre, por outro lado, os modelos de caráter cinético são aplicados em

<sup>1</sup> Categoria: Comunidade; Modalidade: Matemática Aplicada

<sup>2</sup> Mestranda do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Modelagem Matemática; UNIJUÍ; sbneuckamp@gmail.com

<sup>3</sup> Professora Orientadora; UNIJUÍ; Campus Ijuí; patspi@unijui.edu.br

pesquisas posteriores, quando já são conhecidos os resultados do equilíbrio químico. Assim, o objetivo deste trabalho é pesquisar teoricamente os intervalos de captura efetiva dos poluentes  $SO_x$  por partículas de pedras calcárias, através de um modelo que considera o meio reagente quimicamente equilibrado, variando a taxa de injeção de água ou ar no processo de combustão.

## MATERIAL E MÉTODOS

O modelo matemático utilizado, Alemassov *et al.* (1980), está descrito detalhadamente em Spilimbergo *et al.* (1999) e é constituído basicamente por três tipos de equações: equação da dissociação das moléculas nos átomos; equação da conservação da quantidade de átomos nos produtos de combustão e equação de Dalton, que fornecem um volumoso sistema de equações algébricas não lineares, e para sua resolução utiliza-se o método de Newton com algumas modificações para assegurar a convergência.

Na literatura encontra-se alguns resultados de pesquisas teóricas sobre a captura dos poluentes  $SO_x$ , para meios reagentes bastantes simples. Não levam em conta, entre outros fatores, a complexidade da composição do carvão e a presença nos produtos de combustão de outras espécies condensadas além de substâncias calcinadas. Assim, para este trabalho o carvão utilizado foi do tipo Antracito e a sua composição foi dada em Coimbra e Queiroz (1995). Para a realização das simulações, o meio reagente considerou 73 substâncias entre gasosas e condensadas.

Todos os cálculos foram realizados para  $P = 10^5$  Pa com o coeficiente de excesso do oxidante ( $\alpha_{ox}$ ) variando de 1 a 3. Ao carvão foram acrescentadas partículas de pedras calcárias ( $CaO^*$ ), considerando a razão molar  $Ca/S=1,5$ . Foi considerado também, que a composição da cinza consiste de 50% de óxido de alumínio e 50% de dióxido de silício (PEET e KANNAN, 1988). A Tabela 1 apresenta a composição para o carvão do tipo antracito.

**Tabela 1 – Composição (% mássico) e Poder Calorífico Alto do Antracito.**

| %       | C     | H    | O    | S    | N    | Cl   | Cinza | Umidade | $\Delta H_a$ (kJ/kg) |
|---------|-------|------|------|------|------|------|-------|---------|----------------------|
| Mássico | 71,88 | 5,09 | 8,55 | 2,16 | 1,72 | 0,07 | 10,53 | 10,22   | 29526,49             |

Fonte: Coimbra e Queiroz (1995)

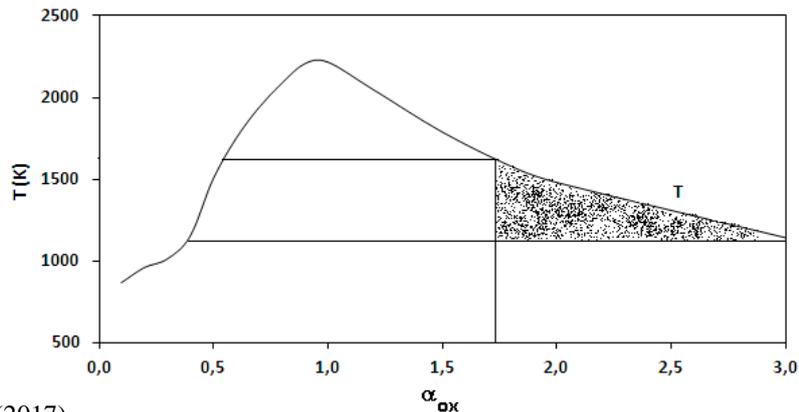
De acordo com os dados dessa tabela, determinou-se, conforme descrito em Spilimbergo *et al.* (1999), a entalpia do antracito ( $I_c = -4439$  kJ/kg) e sua fórmula condicional:  $[C_{4,3} H_{5,65} O_{1,30} S_{0,06} N_{0,11} Cl_{0,002} Si_{0,08} Al_{0,09}]$ . Acrescentando ao antracito partículas de pedras calcárias ( $CaO^*$ ), sua entalpia foi calculada como sendo  $I_c = -3657,8009$  kJ/kg e sua fórmula condicional foi estabelecida como:  $[C_{5,17} H_{5,37} O_{1,32} S_{0,06} N_{0,11} Cl_{0,002} Al_{0,09} Ca_{0,09}]$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação da temperatura dos produtos de combustão em função do coeficiente de excesso do oxidante está mostrada na Figura 1. As pesquisas foram realizadas na zona assinalada, pois a captura dos poluentes  $SO_x$  por pedras calcárias ocorre para temperaturas de 1100 a 1600 K.

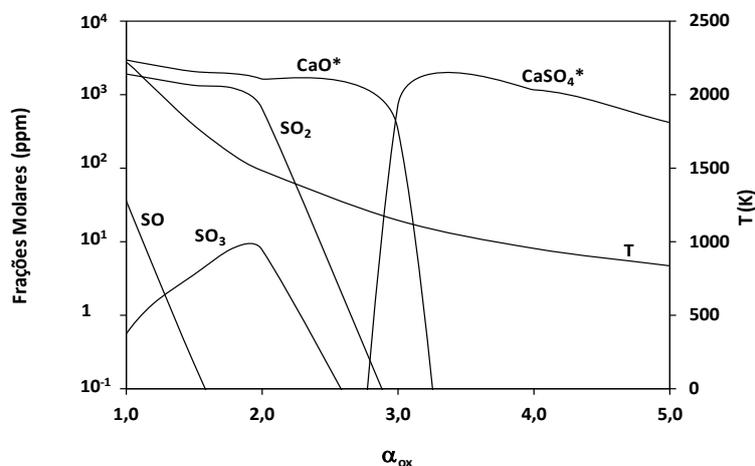
No combustor ocorre, logo após a zona de combustão (onde  $\alpha_{ox}^c \approx 1$ ), a admissão de ar secundário ( $\alpha_{ox}^f > 1$ ) e a sua influência na captura dos poluentes  $SO_x$  está mostrada na Figura 2. Verifica-se que para  $\alpha_{ox}^f > 2,2$  (o que corresponde a  $T \approx 1480$  K) o óxido de cálcio ( $CaO^*$ ) reage com os produtos de combustão  $SO_x$  e transforma-se em sulfato de cálcio, confirmando assim, a captura eficaz desses poluentes, por pedras calcárias, neste tipo de instalação.

**Figura 1 - Alteração da temperatura dos produtos de combustão na dependência de  $\alpha_{ox}$ .**



Fonte: As autoras (2017)

**Figura 2 - Influência do aumento de  $\alpha_{ox}^f$  no processo de captura de  $SO_x$ .**



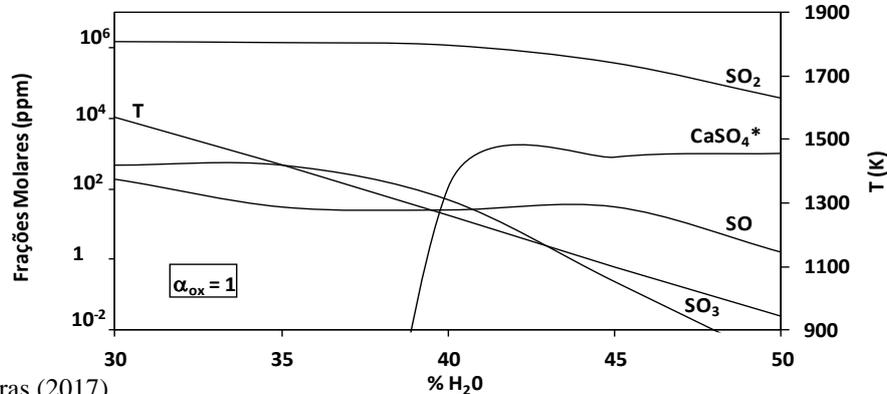
Fonte: As autoras (2017)

As Figuras de 3 e 4 mostram a influência da injeção de água ( $\theta_{ag}$ ) no meio reagente na captura dos poluentes  $SO_x$  por pedras calcárias em três situações:  $\alpha_{ox}^c = 1$ ,  $\alpha_{ox}^c = 1,25$  e  $\alpha_{ox}^c = 1,5$ , sem admissão de ar secundário.

A Figura 3 mostra a influência da injeção de  $H_2O$  na captura de  $SO_x$  por pedras calcárias, quando  $\alpha_{ox}^c = 1$ . Pesquisaram-se taxas de injeção de água ( $\theta_{ag}$ ) de 10% a 50% para variar a temperatura dos produtos de combustão no intervalo de 1000 a 1600 K. Pode-se observar que das substâncias poluentes, formadas a partir do enxofre, a de maior concentração é o  $SO_2$ . Para  $\theta_{ag} = 30\%, \dots, 42\%$  o  $SO_2$  não é capturado, apesar das temperaturas serem favoráveis a isto. Teoricamente a captura do  $SO_2$  começa a ser realizada para  $\theta_{ag} > 45\%$ , mas

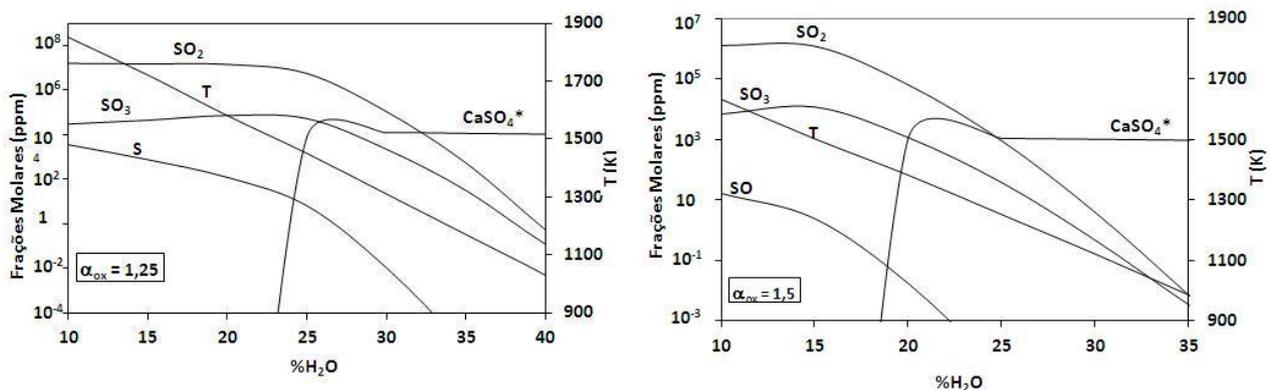
neste caso  $T < 1100$  K, e por serem as velocidades das reações muito lentas (STOUFFER e YOON, 1989) a captura não ocorre, portanto com  $\alpha_{ox}^c = 1$  a injeção de água impossibilita a captura do  $SO_2$ .

Figura 3. Influência da  $\theta_{ag}$  na captura de  $SO_x$  por pedras calcárias ( $\alpha_{ox}^c = 1$ ).



Fonte: As autoras (2017)

Figura 4. Influência da  $\theta_{ag}$  na captura de  $SO_x$  por pedras calcárias ( $\alpha_{ox}^c = 1,25$  e  $\alpha_{ox}^c = 1,5$ ).



Fonte: As autoras (2017)

A Figura 4 mostra a influência da  $\theta_{ag}$  na captura dos poluentes  $SO_x$  por pedras calcárias, quando  $\alpha_{ox}^c = 1,25$  e  $\alpha_{ox}^c = 1,5$ . Verifica-se que quando  $\alpha_{ox}^c = 1,25$ , para  $\theta_{ag} \approx 27\%$ , o que corresponde a  $T \approx 1500$  K, as substâncias  $SO$  e  $SO_3$  já estão totalmente capturadas e começa a ocorrer a redução do  $SO_2$ . É conhecido que o nível admissível de emissão de  $SO_2$  no meio ambiente é em torno de 100ppm, o que corresponde a  $T \approx 1300$  K e esta temperatura se encontra na faixa da captura efetiva. Portanto quando  $\alpha_{ox}^c = 1,25$  a injeção de água no meio reagente realmente contribui para a captura dos poluentes  $SO_x$ . Quando  $\alpha_{ox}^c = 1,5$ , verifica-se que para  $T \approx 1350$  K tem-se  $r_{SO_2} = 100$  ppm. Este regime operacional de uma instalação é igual ao regime  $\alpha_{ox}^c = 1,25$ , mas sua desvantagem é que a combustão é mais lenta e não estável, possibilitando assim o surgimento de outras substâncias poluentes.

Pela análise feita nos gráficos das Figuras 3 e 4, pode-se concluir que havendo a injeção de água na captura dos poluentes  $SO_x$ , o regime operacional preferível da instalação é com  $\alpha_{ox}^c$  da ordem de 1,25.

## CONCLUSÕES

Para o meio reagente “Antracito + Ar” foi pesquisada a capacidade de capturar os poluentes  $SO_x$  por pedras calcárias fluidizadas, variando a taxa de injeção de ar secundário e/ou água nos produtos de combustão. As simulações numéricas foram executadas usando um modelo de processos quimicamente equilibrados (ALEMASSOV *et al.*, 1980). Em relação aos resultados podem-se fazer as considerações a seguir:

- A captura dos poluentes  $SO_x$  pode ser realizada para  $T < 1550$  K, quando  $r_{SO_x}$  diminui de 10000 ppm até 10 ppm.
- Para  $\alpha_{ox}^f = 2,0 \dots 3,0$  (sem injeção de  $H_2O$ ) no meio reagente pesquisado, o  $SO_x$  é capturado com eficácia.
- Para o caso da injeção de  $H_2O$ , a captura de  $SO_x$  não se realiza quando  $\alpha_{ox}^c = 1$ , independente da taxa de injeção.
- Para  $\alpha_{ox}^c > 1$  a captura do  $SO_x$  é considerável quando a taxa de injeção de  $H_2O$  assegura a faixa de temperatura de 1100 a 1300 K. Nesta etapa os autores buscam responder a questão elaborada para a pesquisa, confirmando ou não a hipótese do trabalho e estando de acordo com o objetivo. Os autores devem ficar atentos para que as Conclusões não sejam um resumo dos principais resultados. Redigir com o verbo no presente do indicativo.

## REFERÊNCIAS

- ALEMASSOV, V. E.; DREGALIN, A. F.; TISHIN, A. P. **Teoria dos propulsores**. Moscou: Mashinostroenie, 1980.
- COIMBRA, C. F. M.; QUEIROZ, M. Evaluation of a dimensionalles group number to determine second-einstein temperatures in a heat capacity model for all coal ranks. **Combustion and Flame**, v. 101, p. 209-220, 1995.
- LITT, R. D.; NACK, H.; KIM, B. C. e TUMOLO, R. Cofiring Coal With Waste Materials. In: 1<sup>th</sup> Annual Pittsburgh Coal Conference, 1984, Pittsburgh, Pennsylvania. **Proceedings of 1<sup>th</sup> Annual Pittsburgh Coal Conference**, 1984. p. 453-459.
- PEET, W. J.; KANNAN, V. Utility boiler desingn for low volatile coals. In: PEET, W. J.; KANNAN, V. **Coal Combustion: Science and Tecnology of Industrial and Utility Applications**. California: Hemisphere Publishing, 623 – 632, 2002.
- SPILIMBERGO, A. P.; CASTELLI, C. A.; AUTH, C. J. Simulação numérica das propriedades dos produtos de combustão de diferentes espécies de carvão. In: XX COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING’99, 1999, São Paulo. **Proceedings of Computational Methods in Engineering’99**, 1999, CD-ROM.
- STOUFFER M. R.; YOON, H. An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection. **AIChE Journal**, v. 35, n. 8, p. 1253-1262, 1989.