

CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO DE "CARVÃO + PEDRA CALCÁRIA"



Claudia Maria Anschau (Orientanda, aluna do curso de Matemática - Licenciatura)
 Ângela Patricia Spilimbergo (Prof^a. Orientadora)
 UNIJUI - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul
 DeFEM – Departamento de Física Estatística e Matemática

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 composto por aproximadamente 70 substâncias. 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.

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de grandes jazidas de carvão mineral e o baixo custo do carvão vegetal fazem com que, nos países desenvolvidos, pesquisas sobre a possibilidade de utilizar mais amplamente este combustível recebam especial atenção. O Brasil também tem acompanhado esta tendência e já começam a surgir algumas pesquisas sobre a utilização desse combustível.

Na sua composição o carvão apresenta uma parcela de enxofre (S) e na sua combustão, formam-se substâncias poluentes. A emissão de poluentes, das instalações onde ocorre a combustão tem preocupado constantemente pesquisadores da área, uma vez que estas substâncias tem sido consideradas responsáveis pela chuva ácida. Estas chuvas ocorrem porque na queima de carvão, petróleo e seus derivados são lançados na atmosfera dióxido de enxofre (SO_2) e de nitrogênio (NO_x). Esses gases combinam-se com o hidrogênio presente na atmosfera sob forma de vapor de água formando ácido sulfúrico e nítrico, respectivamente. Estas duas substâncias, por sua vez, são tóxicas e estão presentes na chuva ácida que ao cair na superfície altera a composição química dos solos e das águas. Este tipo de chuva tem alto poder destruidor nos locais em que caem, destroem florestas, queimando as folhas das árvores, tornando o solo ácido ou provocando sua erosão (Fig. 1 – 4). A maioria das precipitações não ocorre no local de queima e liberação dos poluentes, mas sim a longas distâncias, pois estes poluentes são carregados pelo vento.

Existem várias medidas que ajudam a evitar a chuva ácida, como:

- utilizar fontes de energia menos poluentes: hidrelétrica, geotérmica, das marés, eólica;
- utilizar combustíveis com baixo teor de enxofre;
- utilizar partículas de pedra calcária ($CaCO_3$) na combustão do carvão no meio reagente: esta medida tem trazido bons resultados para conter a emissão de SO_x no meio ambiente.



Fig. 1 - Solos de granito podem ser seriamente afetados pela chuva ácida, onde poucas espécies de plantas e animais podem sobreviver.



Fig. 2 - Fábricas como esta liberam fumaça que é transportada por longas distâncias pelo vento.



Fig. 3 - Solos calcários mantêm ampla variedade de plantas, neutralizando os efeitos da chuva ácida.



Fig. 4 - A corrosão desta estátua, numa igreja inglesa, é acelerada pela chuva ácida.

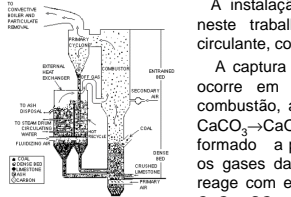


Fig. 5 - Esquema de um combustor de leito fluidizado circulante.

A instalação considerada para a queima do carvão, neste trabalho, é um combustor de leito fluidizado circulante, conforme mostra a Fig. 5.

A captura dos poluentes SO_x pelas pedras calcárias, ocorre em duas etapas: inicialmente, na zona de combustão, a pedra calcária decompõe-se pela reação: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ e logo após, o dióxido de enxofre formado a partir do enxofre do carvão, juntamente com os gases da combustão, penetra nos poros do CaO e reage com ele, formando sulfato de cálcio pela reação: $CaO + SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow CaSO_4$. O sulfato de cálcio, sendo uma substância sólida pode ser separado no ciclone

do combustor e removido com a cinza. Assim, este trabalho apresenta como objetivo pesquisar teoricamente os intervalos de captura efetiva do poluente por pedras calcárias no processo de combustão do Carvão em combustores, através de um modelo que considera o meio reagente no estado de equilíbrio químico.

MODELO MATEMÁTICO

O modelo de equilíbrio químico utilizado (Alemassov et al., 1980) é constituído por 3 tipos de equações e considera o sistema reagente formado por "m" tipos de moléculas e "n" tipos de átomos:

- Equação da dissociação das moléculas em átomos: $\prod_{j=1}^m P_j^{a_j} = K_p \cdot P^q$, $j = 1, \dots, m$
- Equação da conservação da quantidade de átomos: $\sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot P_j + P = M_i \cdot h_i$, $i = 1, \dots, n$
- Equação de Dalton: $\sum_{j=1}^m P_j = P$, $q = \sum_{j=1}^m a_j$

SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

No trabalho em questão, a composição considerada para a cinza foi: 50% de $Al_2O_3^*$ e 50% de SiO_2^* e o Carvão utilizado foi do tipo Antracito, cuja a composição em % mássico dos elementos está apresentada na tabela a seguir.

C	H	O	S	N	Cl	Umidade	Cinza
71,88	5,09	8,55	2,16	1,72	0,07	10,22	10,53

Acrescentando ao combustível pedras calcárias [$CaCO_3^*$] e considerando que a relação entre os átomos foi de Ca : S = 1,5, o combustível "Carvão + pedra calcária" assumiu a composição:

C	H	O	S	N	Cl	Ca	Umidade	Cinza
71,88	5,09	10,2	2,16	1,72	0,07	4,11	10,22	10,53

No modelo utilizado é necessário determinar em relação ao combustível: a entalpia $I_c = -2971 \text{ kJ/kg}$ e a fórmula condicional $[C_{3,36}H_{5,368}O_{1,317}N_{0,115}Cl_{0,007}Ca_{0,008}S_{0,008}Cl_{0,002}C_{40,088}]$.

O meio reagente considerado foi: H, O, N, C, Cl, S, Si, Ca, Al, HCl, HO_2 , HS, H_2 , H_2O , OH, O_2 , NO, NO_2 , NH, NH_3 , NS, N_2 , CO, CH_4 , CO_2 , CH_2 , CH_3 , CH, CN, CS, CS_2 , CCl, CCl_2 , CCl_3 , CCl_4 , ClO, ClO_2 , Cl_2 , Cl_2O , CaO, SO, SO_2 , SO_3 , SiH_4 , SiC, SiC_2 , SiO, $SiCl_2$, SiN, SiCl, $SiCl_3$, $SiCl_4$, Si_2C , AlH, AlO, AlO_2 , AlCl, $AlCl_3$, Al_2O_2 , Al_2O , $CaSO_4^*$, CaO^* , SiO_2^* , $Al_2O_3^*$, $CaCO_3^*$, Ca^* .

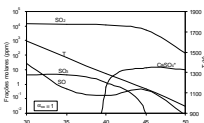


Fig. 6 - Influência da θ_{ag} na captura de SO_x para $\alpha_{ox}=1$

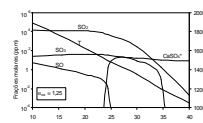


Fig. 7 - Influência de θ_{ag} na captura de SO_x por para $\alpha_{ox}=1,25$

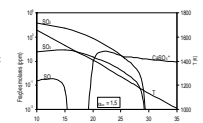


Fig. 8 - Influência da θ_{ag} na captura de SO_x para $\alpha_{ox}=1,5$

No combustor ocorre após a zona de combustão a admissão de ar secundário ($\alpha_{ox} > 1$). Verifica-se que para $\alpha_{ox} > 2,2$ (o que corresponde a $T=1450 \text{ K}$) 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. A Fig. 6 mostra a influência da injeção de H_2O na captura de SO_x por pedras calcárias, quando $\alpha_{ox}=1$. Pesquisou-se taxas de injeção de água (θ_{ag}) de 30% a 50% para variar a temperatura dos produtos de combustão no intervalo de 1000 a 1600 K. Observou-se 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_x começa a ser realizada para $\theta_{ag} > 45\%$, neste caso $T < 1100 \text{ K}$, e por serem as velocidades das reações muito lentas a captura não ocorre, portanto a injeção de água impossibilita a captura do SO_x . A Fig. 7 mostra a influência da θ_{ag} na captura dos poluentes SO_x por pedras calcárias, para $\alpha_{ox}=1,25$ e verifica-se que para $\theta_{ag}=24\%$, o que corresponde a $T=1500 \text{ K}$, as substâncias SO e SO_3 já estão totalmente capturadas e começa a ocorrer a redução do SO_2 . O nível admissível de emissão de SO_2 no meio ambiente é em torno de 100ppm, o que corresponde a $T=1300 \text{ K}$ e esta temperatura entra na faixa da captura efetiva. Portanto quando $\alpha_{ox}=1,25$ a injeção de água no meio reagente contribui para a captura dos poluentes SO_x . A Fig. 8 mostra a influência da θ_{ag} na captura dos poluentes SO_x quando $\alpha_{ox}=1,5$ e verifica-se que para $T=1300 \text{ K}$ tem-se $r_{SO_2}=100 \text{ ppm}$. Este regime operacional de uma instalação é igual ao regime $\alpha_{ox}=1,25$, 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 últimos três gráficos, pode-se concluir que havendo a injeção de água na captura dos poluentes SO_x , o regime operacional preferível da instalação é com α_{ox} da ordem de 1,25.

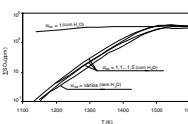


Fig. 9 - Alteração de $r_{SO_2}=(T)$ para vários meios reagentes

Na Fig. 9 são comparadas a capacidade de capturar os poluentes SO_x por pedras calcárias para vários α_{ox} , mantendo o intervalo de temperatura dos produtos de combustão variando de 1100 a 1600 K, que é controlado pela injeção de água e/ou ar secundário no meio reagente. O gráfico mostra que as linhas de captura agrupam-se, se no meio reagente existe algum excesso de ar, ou seja $\alpha_{ox} > 1$. Mas quando $\alpha_{ox}=1$ a captura não se realiza seja qual for a temperatura. Para temperaturas de aproximadamente 1500 K, existe no gráfico um ponto de bifurcação, que é interessante pesquisar futuramente.

CONCLUSÃO

Para o meio reagente "Antracito + Ar" foi pesquisada a capacidade de capturar os poluentes SO_x por pedras calcárias, variando a taxa de injeção de ar secundário e/ou água nos produtos de combustão. As simulações numéricas foram executadas usando o modelo de processos quimicamente equilibrados e o aplicativo ADITIUX. Em relação aos resultados pode-se fazer as seguintes considerações:

- a captura dos poluentes SO_x pode ser realizada para $T < 1550 \text{ K}$, quando a concentração de SO_x diminui de 10000 ppm até 10 ppm;
- para $\alpha_{ox} = 2,0 \dots 3,0$ (sem injeção de H_2O) no meio reagente, o SO_x é capturado com eficácia;
- na injeção de H_2O , a captura de SO_x não se realiza quando $\alpha_{ox} = 1$, independente da taxa de injeção;
- para $\alpha_{ox} > 1$ 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.

BIBLIOGRAFIA

- V. E. Alemassov, A. F. Dregalin e A. P. Tishin, "Teoria dos propulsores", Moscou, Mashinostroenie, 1980.
 P. C. C. Pinheiro, "Recursos Naturais de Energia". In: Proceedings of 6th Latin American Congress of Heat and Mass Transfer, Florianópolis, SC, Vol. 1, 189-194, 1996.
 A. P. Spilimbergo, C. A. Castelli e C. J. Auth, "Simulação Numérica das Propriedades dos Produtos de Combustão de Diferentes Espécies de Carvão". In: Proceedings of XX Computational Methods in Engineering'99, São Paulo, SP, Escola Politécnica da USP, CD-ROOM, 1999.
 Glushko et al, "Guia das Propriedades Termodinâmicas e Termoquímicas de Substâncias Individuais". Moscou, VINITI, Vol. 1 a 12, 1980.