

# MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA EMISSÃO DE NO<sub>x</sub> NO PROCESSO DE COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA EM LEITO FLUIDIZADO CAPACITIVAS

G. F. SILVA<sup>1</sup>, e A. L. O. FERREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal da Bahia, Engenharia Ambiental e Sanitária

**RESUMO** – A combustão de carvão, biomassa ou óleo produz quantidades significativas de NO<sub>x</sub>, um poluente conhecido, causador da chuva ácida. Sabe-se que maior parte das emissões de óxido de nitrogênio em combustão de leito fluidizado é devida, a oxidação do nitrogênio ligado combustível. Um modelo unidimensional para simulação da combustão de biomassa (bagaço de cana) em leito fluidizado foi desenvolvido. Este modelo foi baseado na teoria bifásica de fluidização, fase de bolha e fase de emulsão, as duas fases em regime empistonado. As características principais do modelo foram a previsão da formação de NO<sub>x</sub>, essencialmente gerado a partir de Nitrogênio ligado ao combustível, a partir de balanços materiais. A solução numérica desses balanços permite prever o perfil de concentração NO<sub>x</sub> para várias situações operacionais do combustor de leito fluidizado: velocidade de fluidização, altura estática do leito fluidizado, diâmetro das partículas e temperatura do combustor. Dois fatores foram identificados como cruciais para o sucesso do modelo: (a) A importância relativa dos parâmetros do modelo (por exemplo, significa que o tamanho da bolha no leito) e (b) taxa de transferência de massa entre as fases de bolha e emulsão. O modelo também foi testado quanto à sua sensibilidade a modificações nos parâmetros hidrodinâmicos

## 1. INTRODUÇÃO

Para aumentar a utilização de biomassa e de combustíveis derivados da biomassa, em processos de combustão (combustão em grelha, leito fluidizado, etc), é essencial, principalmente, desenvolver medidas para minimizar NO e N<sub>2</sub>O. Portanto, um conhecimento detalhado sobre as características de NO e N<sub>2</sub>O formação desses combustíveis sob as condições utilizadas é necessário, (AHO, HÄMÄLÄINEM e TUMMAVUORI, 1993), (HÄMÄLÄINEM E AHO, 1994), (WINTER, WARTHA e HOFBAUER, 1999), (VERMEULEN, BLOCK e VANDECASTEELE, 2012) e (KONTTINEN et al., 2013). (WARTHA *et al.*, 1997).

A Formação de NO<sub>x</sub> ocorre através de quatro processos diferentes: NO<sub>x</sub> térmico (mecanismo Zeldovich), o mecanismo de N<sub>2</sub>O intermediário, formação rápida de NO (mecanismo de Fenimore) e conversão do nitrogênio do combustível, (MAHMOUDI, BAEYENS e SEVILLE, 2010). Em sistemas de combustão que utilizam combustíveis sólidos, principalmente biomassa em leito fluidizado, o nitrogênio presente no combustível é responsável por mais de 80% do total de NO<sub>x</sub> produzido. E o NO<sub>x</sub> produzido é principalmente da conversão de espécies voláteis contendo

nitrogênio, tais como  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}$ , enquanto a oxidação do Char-N é responsável pela parte do número total. Além disso, a formação de  $\text{NO}_x$  térmico torna-se importante a temperaturas acima de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , o que está longe de ser a faixa de operação típica de temperatura para sistemas de combustão de biomassa em leito fluidizado. (QIAN et al., 2011)

## 2. MODELO CINÉTICO

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado apresentava HHV de  $18,2\text{ MJ/kg}$ . Podemos representar o composto de nitrogênio primário por AZ e os compostos de nitrogênio intermediários pelo símbolo XN, o mecanismo geral é apresentado na Figura 1:

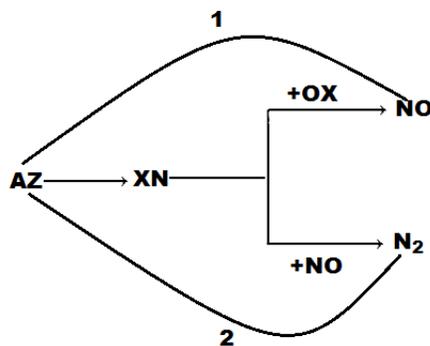


Figura 1 – Mecanismo da reação de formação de NO e  $\text{N}_2$ .

As constantes globais de reação foram medidas e calculadas por (DE SOETE, 1974) correspondendo aos caminhos 1 e 2 para diferentes combustíveis. As constantes cinéticas de reação para os caminhos 1 e 2 foram definidas a partir da taxa de formação e destruição do NO como apresenta as Equações 1 e 2.



As constantes  $k_1$  e taxa reação de formação do NO são expressas nas Equações 3 e 4.

$$R_1 = k_1 C_A C_{O_2}^n \quad (3)$$

$$k_1 = k_{10} (2.04 \cdot T)^m \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

As constantes  $k_1$  e taxa reação de destruição NO são expressas nas Equações 5 e 6.

$$R_2 = k_2 C_A C_{NO} \quad (5)$$

$$k_2 = k_{20} (2.04 \cdot T)^n \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

Os valores experimentais de k10, k20, E1 e E2 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos DE SOETE, (1974).

| Parâmetros  | Valores               |
|---|-----------------------|
| $K_{10} \left[ \left( \frac{cm^3}{mol} \right)^n \frac{1}{s} \right]$ | 4,0 x 10 <sup>6</sup> |
| $K_{20} \left[ \frac{cm}{mol \cdot s} \right]$                        | 1,8x 10 <sup>8</sup>  |
| $E_1 \left[ \frac{k \cdot cal}{mol} \right]$                          | 32 x 10 <sup>3</sup>  |
| $E_2 \left[ \frac{k \cdot cal}{mol} \right]$                          | 27 x 10 <sup>3</sup>  |

O valor expoente n varia entre 0 e 1 de acordo com a concentração de O<sub>2</sub>. A reação global para formação de NO, RNO, e formação de N<sub>2</sub>, RN<sub>2</sub>, respectivamente são apresentadas pelas Equações 7 e 8.

$$R_{NO} = R_1 - R_2 \left[ \frac{mol}{cm^3 \cdot s} \right] \quad (7)$$

$$R_{N_2} = R_1 + R_2 \left[ \frac{mol}{cm^3} \right] \quad (8)$$

Todo Nitrogênio presente no combustível é liberado na base do leito e a concentração de CA é calculada por:

$$C_A = \frac{\dot{m} \cdot a}{U_o A_o} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \quad (9)$$

Em que,

m é massa de combustível kg/s;

a é fração de nitrogênio presente no combustível

Uo velocidade de fluidização

Ao é área do leito fluidizado.

### 3. MODELO PARA LEITO FLUIDIZADO

O modelo é baseado na teoria bifásica de fluidização. E são escritas as seguintes equações diferenciais a partir de balanço de massa para fase de bolsa e particulada em termos de uma altura adimensional o leito fluidizado.

$$X = \frac{H}{H_{mf}} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{Ab}}{dX} = \frac{\chi H_{mf}}{U_b} (C_{Ap} - C_{Ab}) - \frac{H_{mf}}{U_b} (R_1 + R_2) \quad (11)$$

$$\frac{dC_{NOb}}{dX} = \frac{\chi H_{mf}}{U_b} (C_{NOp} - C_{NOb}) - \frac{H_{mf}}{U_b} (R_1 - R_2) \quad (12)$$

$$\frac{dC_{Ap}}{dX} = \frac{\chi H_{mf} \lambda}{U_{mf} (-\lambda)} (C_{Ab} - C_{Ap}) - \frac{\varepsilon_{mf} H_{mf}}{U_{mf}} (R_1 - R_2) \quad (13)$$

$$\frac{dC_{NOp}}{dX} = \frac{\chi H_{mf} \lambda}{U_{mf} (-\lambda)} (C_{NOb} - C_{NOp}) - \frac{\varepsilon_{mf} H_{mf}}{U_{mf}} (R_1 - R_2) \quad (14)$$

Vários parâmetros são requisitados para a resolução das Equações 10 a 14. Velocidade mínima de fluidização, (WEN e YU, 1966).

$$U_{mf} = \frac{\mu_g}{d_v \rho_g} \left[ 135,7 + 0,0408 \cdot Ar^{0,5} - 33,7 \right] \quad (15)$$

$$Ar = \frac{\rho_g d_v^3 (g_p - \rho_g g)}{\mu_g^2} \quad (16)$$

$$d_v = 1,13 \cdot d_p \quad (17)$$

A fração de vazio no leito nas condições de mínima fluidização é calculada a partir da correlação de (GELDART, 1986).

$$\varepsilon_{mf} \cong 1 - \left( \frac{11}{14} \right) \varphi \quad (18)$$

A altura de leito nas condições de mínima fluidização, (GELDART, 1986).

$$H_{mf} = \frac{M}{\rho_p A_o (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (19)$$

A altura do leito fluidizado expandido é calculado pela correlação de (BABU, SHAH, e TALWALKAR, 1978).

$$H = H_{mf} \left[ 1 + \frac{14,314 (U_o - U_{mf})^{0,738} d_p^{1,006} \rho_p^{0,376}}{U_{mf}^{0,937} \rho_g^{0,126}} \right] \quad (20)$$

A correlação para velocidade de bolha é dada por, (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

$$U_b = U - U_{mf} + 0,711 \sqrt{g \cdot d_b} \quad (21)$$

Para o cálculo do diâmetro das bolhas é utilizada a correlação de (DARTON, et al, 1977).

$$d_b = 0,239 \frac{(U_o - U_{mf})^{0,4}}{g^{0,2} H} \left[ H + 0,1272 H^{1,8} - 0,0244 \right] \quad (22)$$

O coeficiente de transferência de massa,  $\chi$ , é calculado pela correlação de (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b \left( \frac{d_b}{d_b} \right)^{0,5}} \left[ U_{mf} + \frac{1,3 \varepsilon_{mf} D_G^{0,5} g^{0,25}}{\left( \frac{d_b}{d_b} \right)^{0,25}} \right] \quad (23)$$

A fração de bolhas no leito é dada por, (GRACE, 1986).

$$\lambda = \frac{U_o - U_{mf}}{U_b - U_{mf}} \quad (24)$$

## 4. RESULTADOS

A Figura 2 (a) apresenta a formação de NO em função da temperatura do leito fluidizado para dois diâmetros de bolha. Observou que conversão do nitrogênio presente no combustível para NO aumentou com o aumento da temperatura e revelou um máximo de cerca de 800 °C. A temperaturas mais elevadas reduziu NO devido à importância crescente das reações destruição com NH<sub>3</sub>. As emissões de NO decresceram com crescimento do tamanho das bolhas, isto porque bolhas menores favorece a difusão do oxigênio do ar. Na Figura 2(b) apresenta o efeito do excesso de ar através da relação oxigênio/ combustível, para duas temperaturas, na conversão do nitrogênio do combustível em NO. Observa-se que a conversão diminui quando a quando a relação combustível/oxigênio aumenta, ou seja, quando ocorre a diminuição a concentração de oxigênio presente no gas de fluidização. Porem, concentração de NO presente no ar de fluidização diminuem.

A Figura 3 (a) e 3(b) mostram a influência do coeficiente de transferência de massa tem na emissão de NO ao longo do leito fluidizado. Observa-se que as emissões crescem quando a magnitude do coeficiente aumenta. As figuras mostram que concentração de NO é maior na fase particulada que na fase de bolha.

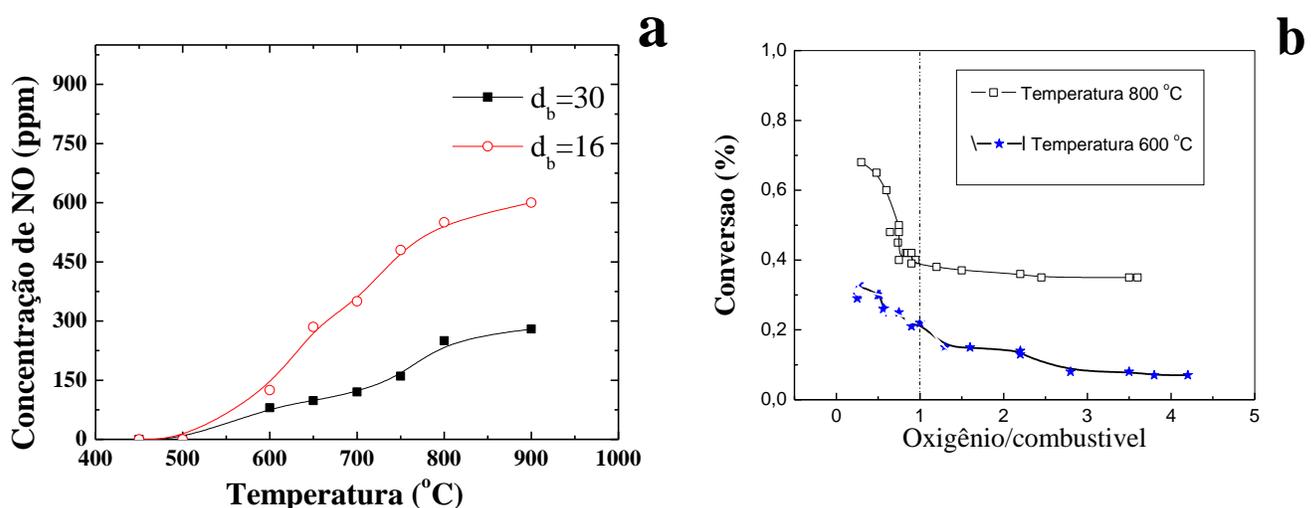
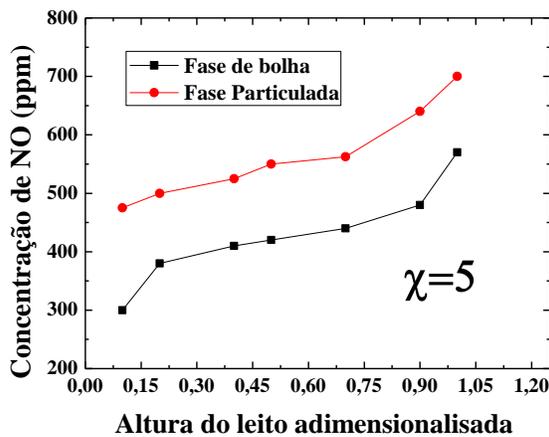
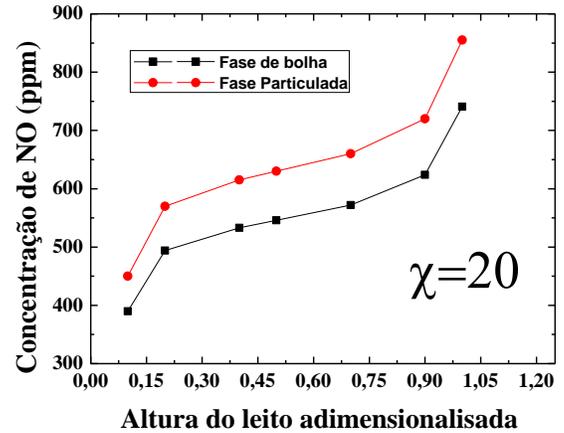


Figura 3 – Influência da temperatura na emissão de NO e influência do excesso de ar na conversão de nitrogênio em NO.



a



b

Figura 5 – Influência do coeficiente de transferência de massa,  $\chi=5$ , na emissão de NO. E influência do coeficiente de transferência de massa,  $\chi=20$ , na emissão de NO.

## 5. CONCLUSÕES

O modelo foi bem desenvolvido para prever a emissões de NO de bagaço de cana em leito fluidizado. A conversão aumenta com o excesso de ar e concentração aumenta com aumenta da temperatura. Foi avaliado também o efeito de parâmetro do tamanho de bolha na concentração de NO, observou-se que o aumento no tamanho das bolhas diminuem a emissão de NO. E que as emissões aumentar com aumento da magnitude do coeficiente de transferência de massa.

## 6. REFERÊNCIAS

AHO, M. J., HÄMÄLÄINEN J. P., TUMMAVUORI, J. L., Importance of Solid fuel properties to nitrogen oxide formation through HCN and NH<sub>3</sub> in small particle combustion. *Combustion Flame*, v. 95, p.22-30, 1993.

BABU, S.P., SHAH, B. AND TALWALKAR, A., Fluidization correlations for coal gasification materials: minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio, *AIChE Symposium Series*, Vol. 176, No. 74, pp. 176-186, 1978.

DARTON, R.C., LANAUZE, R.D., DAVIDSON, J.F. and HARRISON, D., , “Bubble growth due to coalescence in fluidised beds”, *Transactions of the IChemE*, Vol. 55, pp. 274-280, 1977.

DAVIDSON, J.F. and HARRISON, D., “Fluidised Particles”, Cambridge University Press, Cambridge-UK. 1963.

DE SOETE GG. Overall Reaction Rates of NO and N<sub>2</sub> Formation From Fuel Nitrogen. fifteenth

Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA., p. 1093-1102, 1975.

GELDART, D., “Single particles, fixed and quiescent beds”, in Gas Fluidization Technology, ed. D. Geldart, John Wiley & Sons, Chichester, p. 467 1986.

GRACE, J.R., , “Fluid beds as chemical reactors”, in Gas Fluidization Technology, ed. D. Geldart, John Wiley & Sons, Chichester, p. 467 1986.

HÄMÄLÄINEM, J. P e AHO, M. J., Formation of nitrogen oxides from fuel-N through HCN and NH<sub>3</sub>: a model-compounds study. Fuel, v.73, p.1894-1898, 1994.

KONTTINEN, J., KALLIO S., HUPA, M., WINTER, F. NO formation tendency characterization for solid fuels in fluidized beds, Fuel, v. 108, p. 238-246, 2013.

QIAN, F. P.; CHYANG, C. S.; HUANG, K. S.; TSO, J. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. Bioresource Technology, v.102, p. 1892–1898. 2011.

VERMEULEN I., BLOCK C., VANDECASTEELE C., Estimation of fuel-nitrogen oxide emissions from the element composition of the solid or waste fuel. Fuel; v.94, p.75–80, 2012.

WEN, C.Y. and YU, Y.H., , “A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity”, AIChE Journal, Vol. 12, No. 3, pp. 610-612, 1966.