

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO COMPARATIVO DE QUEIMA DE CARVÃO E BIOMASSA EM
FORNO DTF

por

Claudia Cristina Rohloff

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Julho de 2017

ESTUDO COMPARATIVO DE QUEIMA DE CARVÃO E BIOMASSA EM
FORNO DTF

por

Claudia Cristina Rohloff

Engenheira Química

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Energia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Co-Orientadora: Prof. Dra. Thamy Cristina Hayashi

Aprovada por:

Prof. Dra. Letícia Jenisch Rodrigues.....PROMEC / UFRGS

Prof. Dra. Maria Luiza Sperb Indrusiak.....DEMEC / UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Osório..... PPGE3M / UFRGS

Prof. Dr. Jackson Manfredini Vassoler

Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 31 de Julho de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, pela bolsa oferecida no decorrer do trabalho.

Agradeço à Pós Graduação em Engenharia Mecânica (PROMEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade.

Agradeço ao meu orientador, Fernando Marcelo Pereira, pelos ensinamentos para a elaboração deste.

Agradeço à minha primeira orientadora, Thamy Cristina Hayashi, pela acolhida, o trabalho conjunto e a paciência para me trazer experiências que foram cruciais para o andamento deste.

Agradeço à minha co-orientadora informal, Juliana Gançalves Pohlmann, por toda a revisão e os ensinamentos e experiências sem os quais seria muito difícil a elaboração do trabalho.

Agradeço ao amigo Isaías Mortari Machado, pela ajuda no funcionamento do DTF, para escrever o texto, para preparar as amostras no LASID e por deixar os meus dias mais leves.

Agradeço especialmente ao bolsista de iniciação científica Renan Babinotti Kops, que elaborou comigo o projeto e concretizou o funcionamento do DTF, pela preparação das amostras, e das figuras que apresentam o DTF e seus periféricos. Também por todo o carinho e preocupação que teve comigo durante esse processo.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Eduardo, Pedro, Ricardo, Luíza e Alexandre, pela preparação das amostras no LASID, e juntamente com Lucas e Carla pelo desenvolvimento dos experimentos.

Agradeço aos colegas de LC, pela acolhida e carinho nesses anos de trabalho no laboratório.

Agradeço aos meus amigos, pela paciência frente ao curto tempo que tiveram comigo, em especial à Paloma de Melo Henrique, minha colega de quarto, com quem dividi todas as alegrias e agonias deste trabalho, diariamente.

Agradeço por último, mas não com menor importância, à minha família, que sempre me deu apoio incondicional, mesmo sem entender meus cálculos, até nos momentos em que nem mesmo eu acreditei em mim.

*“Na falta de algo melhor,
Nunca me faltou coragem...”*

Humberto Gessinger

RESUMO

O carvão responde pela maior parte da produção da eletricidade em vários países, e é o combustível mais queimado em caldeiras de usinas termelétricas no mundo, sendo assim uma das principais fontes de gases de efeito estufa. A biomassa de madeira é um combustível renovável, e o dióxido de carbono tem um ciclo curto nos processos de oxidação das biomassas. Este estudo teve como principais objetivos comparar a combustão de dois carvões minerais (um brasileiro e outro colombiano) e um carvão vegetal em um forno tubular de queda livre, comumente chamado de forno DTF (*Drop Tube Furnace*). Um DTF consiste em um reator cilíndrico vertical, com aquecimento homogêneo, onde a combustão de partículas de um combustível sólido ocorre em condições semelhantes às que ocorrem em caldeiras de leito pulverizado. Recentemente foi construído no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRGS um forno DTF com 1,340 m de altura útil e que opera até 1200°C. A combustão foi avaliada a 1100°C em termos de *burnout*, análise de temperatura e espécies químicas ao longo do comprimento do reator. Dos resultados obtidos, o carvão colombiano mostrou-se mais reativo por ter sido consumido mais rapidamente, alcançando *burnouts* mais elevados do que o carvão brasileiro e o carvão vegetal. O carvão vegetal e o carvão brasileiro obtiveram *burnouts* semelhantes ao longo do comprimento do forno. O carvão vegetal liberou mais CO que os carvões minerais no início da combustão. A emissão de NO foi mais alta na combustão do carvão colombiano e do carvão vegetal porque estes concentram mais nitrogênio em sua estrutura. As emissões de SO₂ também foram proporcionais ao teor de enxofre nos carvões, de maneira que o carvão brasileiro apresentou as maiores concentrações, seguido pelo carvão colombiano e por último, o carvão vegetal. O ar comprimido afeta de forma regular a temperatura no forno, sendo maior a diferença de temperatura entre o perfil com ar comprimido e o perfil sem ar comprimido próximo ao ponto de injeção, o queimador. O perfil sem ar comprimido demonstra que o aquecimento do DTF não é homogêneo. A combustão do carvão aumenta significativamente a temperatura no forno, chegando próximo ao perfil de temperatura sem a injeção de ar comprimido. Este trabalho incluiu ainda um estudo prévio do dosador de partículas, considerando diferentes tipos de carvão e carvão vegetal.

Palavras-chave: Combustão; Forno de queda livre; DTF; Carvão; Carvão brasileiro; Biomassa; Carvão vegetal.

ABSTRACT

Coal is the main fuel in thermoelectric generation in many countries in the world, in spite of its well known being one of the main sources of greenhouse gases. On the other hand, wood biomass is a renewable energy source, associated to a short life cycle of the carbon dioxide produced in its oxidation processes. This study aimed at comparing the reactivity, in combustion atmosphere, of two coals, a Colombian one and a Brazilian one, as well as of a charcoal, by means of a drop tube furnace (DTF). A DTF consists in a vertical cylindrical reactor, capable of maintaining a homogeneously heated section along which combustion of solid fuel particles take place in similar heating rate and temperature conditions as those that are found in the operation of industrial-scale pulverized coal boilers. A DTF was built in the Combustion Laboratory of the Mechanical Engineering Department at Federal University of Rio Grande do Sul. The reactor measures 1340 mm in testing height and can be heated to provide inner temperatures up to 1200°C. Combustion of samples of the selected fuels was evaluated in terms of the evolution of burnout, gas temperature and composition of the gas and of the char collected in a set of positions along the DTF axys. As main results, it was observed that the reactivity of the Colombian coal is higher than that of the other fuels all along the DTF height. Similar results for burnout were found for the Brazilian coal and the charcoal. Emissions were also investigated. It was observed that combustion of the charcoal releases more CO in the initial portion of the particles displacement inside the reactor. Emission of NO was found to be higher in the combustion of the Colombian coal as well as in the combustion of the charcoal, accompaning the higher nitrogen content in the composition of the two fuels. Emissions of SO₂ were also proportional to sulphur content in the fuels, so that the higher amounts of this species were found in the combustion of the Brazilian coal, followed by the Colombian coal and the charcoal. Temperature measurements were made with a probe specifically designed for that purpose. It was verified that the DTF provides a satisfactory testing length as long as combustion takes place. Discussion of the results includes the calibration of the dosing apparatus.

Keywords: Combustion; Drop tube furnace; DTF; Coal; Brazilian coal; Biomass; Charcoal.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos.....	2
2	REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1	Carvão mineral	2
2.2	Carvão vegetal	3
2.3	Utilização de carvão mineral e biomassa no Brasil e no mundo	4
2.4	O processo de combustão de combustíveis sólidos	6
2.5	Caracterização, reatividade e combustibilidade da amostra	9
2.6	<i>Drop Tube Furnance</i> – DTF.....	11
2.7	Trabalhos realizados em forno DTF, e comparação do processo de combustão de carvão e biomassa na literatura.....	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Preparação das amostras	21
3.2	Caracterização das amostras e <i>chars</i>	22
3.2.1	Análise imediata	23
3.2.2	Análise elementar	26
3.2.3	Poder calorífico.....	29
3.2.4	Análise petrográfica das amostras de carvão mineral	29
3.2.5	Composição de cinzas e fusibilidade.....	30
3.3	O DTF e periféricos	31
3.3.1	Dosador de partículas e alimentação de ar	34
3.3.2	O sistema de coleta do <i>char</i>	35
3.4	Análise de combustão	39
3.4.1	Curva de temperatura do DTF	39
3.4.2	Análise de <i>burnout</i>	40
3.4.3	Análise de emissão de gases	41
4	RESULTADOS	42
4.1	Caracterização da amostra	42
4.2	Calibração do dosador de partículas	46
4.3	Determinação do perfil de temperatura do DTF.....	48
4.4	Reatividade ao oxigênio em atmosfera de combustão.....	50
4.5	Composição dos gases	54

5	CONCLUSÃO.....	57
5.1	Revisão do trabalho	57
5.2	Principais conclusões.....	58
5.3	Sugestões para trabalhos futuros	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
	ANEXO I – MEMORIAL DE CÁLCULO	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Combustão do carbono. Fonte: (Zimmer, 2012).	8
Figura 2.2 Esquema de um DTF e equipamentos auxiliares. Adaptado de Wang, 2014.	13
Figura 3.1 Equipamentos utilizados na preparação das amostras. (a) Britador de mandíbulas; (b) Moinho de facas; (c) Moinho de bolas; (d) Peneira; (e) Peneiradora.	22
Figura 3.2 Imagem dos equipamentos de caracterização química por análise imediata. (a) Estufa para determinação de matéria seca; (b) Mufla para determinação de cinzas; (c) Cadinhos de quartzo incandescentes para determinação de matéria volátil.	26
Figura 3.3 Ilustração do analisador elementar e seus principais dispositivos. (a) Suporte onde são adicionados os <i>pellets</i> ; (b) Equipamento de análise; (c) Coluna de combustão; (d) Coluna de redução.	28
Figura 3.4 Diagrama esquemático do DTF utilizado neste trabalho.	32
Figura 3.5 Diagrama esquemático do caminho da combustão, considerando periféricos.	33
Figura 3.6 Dosador de partículas.	35
Figura 3.7 Sonda de coleta do char.	36
Figura 3.8 Transporte de fluidos existentes na sonda. m_1 representa a vazão mássica do combustível sólido e gases e m_{N_2} representa a vazão de nitrogênio. Os círculos representam a seção transversal dos dutos.	37
Figura 3.9 Divisão dos pontos de coleta de char, considerando queimador.	38
Figura 3.10 Sonda de temperatura.	40
Figura 3.11 Cápsula de evaporação.	41
Figura 4.1 O primeiro gráfico apresenta curvas comparativas de vazão mássica (g/min) no tempo (min) dos três testes de estabilidade do dosador de partículas, para o carvão brasileiro. O segundo gráfico representa o desvio padrão ponto a ponto da média dos pontos.	46
Figura 4.2 Curvas comparativas de vazão mássica no tempo dos três testes de estabilidade do dosador, para o carvão colombiano. Desvio padrão dos pontos e média dos pontos.	47
Figura 4.3 Curvas comparativas de vazão mássica no tempo dos três testes de estabilidade do dosador, para o carvão vegetal. Desvio padrão dos pontos e média dos pontos.	47
Figura 4.4 Perfil de temperatura do forno, sem a injeção de carvão, com e sem injeção de ar comprimido, na vazão utilizada no dosador para adicionar partículas ao DTF. Desvio padrão demonstrado na figura.	49
Figura 4.5 Perfis de temperatura sobrepostos dos carvões brasileiro, colombiano e carvão mineral com perfis do forno com e sem ar comprimido na extensão do DTF.	50

Figura 4.6 Curva de <i>burnout</i> das espécies, sendo CB carvão brasileiro, CC carvão colombiano e CV carvão vegetal.....	51
Figura 4.7 Curva de <i>burnout</i> para o carvão colombiano, com desvio padrão dos pontos.....	53
Figura 4.8 Curva de <i>burnout</i> para o carvão brasileiro, com desvio padrão dos pontos.	53
Figura 4.9 Curva de <i>burnout</i> para carvão vegetal, com desvio padrão dos pontos.	54
Figura 4.10 Comparação entre as medidas dos componentes gasosos para cada amostra de carvão, em ppm ou porcentagem por altura do forno (distância axial).	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Normas para análise de carvão mineral e carvão vegetal.	23
Tabela 3.2 Precisão do analisador de gases.	42
Tabela 4.1 Caracterização dos carvões. Na tabela bs significa base seca, livre de umidade, HVB-C significa carvão betuminoso volátil tipo C, Rr é a refletância da vitrinita, V é teor de vitrinita, L é teor de liptinita, I é o teor de inertinita, lmm significa livre de matéria mineral.	43
Tabela 4.2 Caracterização das cinzas. Na tabela DT é temperatura de deformação, ST é temperatura de esfera, HT é temperatura de semi-esfera, e FT é temperatura de fluidez.	44
Tabela 4.3 Análise imediata para granulometria de 75 a 36 µm.	45
Tabela 4.4 Resultados médios de <i>burnout</i> do DTF para os combustíveis estudados. Cada dado é a média de no mínimo duas medições realizadas.	51
Tabela 4.5 Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão brasileiro.	55
Tabela 4.6 Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão colombiano.	55
Tabela 4.7 Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão vegetal.	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ITENS	Balço Energético Nacional.
Bs	Base Seca.
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
CB	Carvão brasileiro
CC	Carvão colombiano
CE5000	Tipo de classificação de carvão mineral.
CE7000	Tipo de classificação de carvão mineral.
CENBIO	Centro Nacional de Referência em Biomassa.
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.
CV	Carvão vegetal
DIN	<i>“Deutsches Institut für Normung”</i>
DT	Temperatura de Deformação
DTF	<i>Drop Tube Furnace.</i>
EFR	<i>Entrained Flow Reactor.</i>
FR190	Forno retangular para produção de carvão vegetal. Capacidade: 750 ton/ano.
FT	Temperatura de Fluides
HT	Temperatura de Semi-Esfera
ICCP	<i>International Committee for Coal Petrology</i>
IEA	<i>International Energy Agency.</i>
IST	Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa.
LASID	Laboratório de Siderurgia – UFRGS.
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PCI	Poder Calorífico Inferior [kJ/kg].
PROMEC	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
RAC700	Forno retangular para produção de carvão vegetal. Capacidade: 2000 ton/ano.
RG	Rendimento Gravimétrico.
ROM	<i>Run of Mine</i> – carvão bruto.
ST	Temperatura de Esfera
tep	Tonelada Equivalente de Petróleo.
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis.</i>
Toe	<i>Tonne of Oil Equivalent.</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{fx}	teor de carbono fixo da amostra (%).
C_z	teor de cinzas em base úmida (%).
C_{z_bs}	teor de cinzas em base seca (%).
C_{z_char}	teor de cinzas do char (%).
M_{a+c}	massa do cadinho adicionada da massa da amostra (g).
m_c	massa do cadinho (g).
m_{c+v}	massa de carvão e voláteis (g)
M_{cap}	massa da cápsula de evaporação, seca em estufa (g).
$M_{cap+char\ seco}$	massa da cápsula de evaporação com o char, seco em estufa (g).
m_{caq}	massa do cadinho depois da queima (g).
$m_{caq.med}$	massa média entre todas as pesagens pós estufa (g).
M_{cinza_char}	massa da cinza do char, depois do forno mufla (g).
M_{filtro}	massa do filtro, seco em estufa (g).
$m_{gás}$	massa do gás da análise (g)
MV	teor de matéria volátil em base úmida (%).
MV_bs	teor de matéria volátil em base seca (%).
EI	índice de emissão de gases (mg/ton)
U	teor de umidade (%).

1 INTRODUÇÃO

O carvão continua sendo muito utilizado como fonte de energia, sendo porém uma das principais fontes de emissão de gases de efeito estufa. Biomassas de diversas origens vêm sendo cada vez mais usadas em substituição ao carvão mineral, dada sua sustentabilidade ambiental. Isso motiva o estudo desses combustíveis para uso como fonte de energia.

A fim de realizar o estudo de queima de carvão e biomassa, foi construído no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul um forno de queda livre (DTF – *drop tube furnace*). Este trabalho envolve o desenvolvimento deste forno e os ensaios com carvão brasileiro, carvão colombiano e carvão vegetal.

O DTF é capaz de simular em laboratório as condições de trabalho de processos de combustão em larga escala, por meio do ajuste de parâmetros operacionais, como temperatura, velocidade do gás de arraste, tempo de residência da partícula e excesso de ar. Através de experimentos em DTF pode-se caracterizar a eficiência de queima de combustíveis sólidos, o processo de liberação de voláteis, as emissões geradas e deposição de cinzas em superfícies. Pode-se ainda extrair os parâmetros cinéticos de combustão e volatilização, com o uso de modelagem. Ainda é possível estudar os efeitos cinéticos de um determinado gás controlando-se a composição da atmosfera ou estudar os efeitos de interação de misturas de combustíveis diferentes.

Foram realizados estudos comparativos da combustão de amostras de carvão mineral e vegetal, sendo analisadas reatividade ao oxigênio em atmosfera de combustão, através da medição do *burnout*, perfis de temperatura, com o uso da sonda de temperatura, e emissão de gases no processo. A análise de gases foi feita com um analisador, um equipamento que identifica e mede NO_x, SO_x, CO e O₂. Este foi colocado na saída bomba a vácuo para captar os gases provindos do processo de combustão dentro do forno.

Os resultados foram comparados a resultados obtidos na literatura, e são discutidos neste trabalho. Este estudo serve como base para o desenvolvimento de outros dentro deste assunto, bem como para entender-se o desenvolvimento de estudos em forno DTF.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é comparar a combustão de dois carvões minerais (um brasileiro e outro colombiano) e uma biomassa (carvão vegetal) através de testes em DTF.

Os objetivos secundários são:

- Caracterizar amostras de carvão mineral brasileiro, carvão mineral colombiano e carvão vegetal;
- Caracterizar equipamentos periféricos (dosador de partículas e sondas de coleta do *char* e de medição de temperatura);
- Determinar em forno de queda livre (DTF) perfis de temperatura, espécies químicas e *burnout* para combustão das amostras;
- Comparar os resultados do DTF e da caracterização para descrever as amostras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Carvão mineral

Carvão mineral é uma rocha combustível, de origem fóssil, que se encontra em jazidas localizadas no subsolo e pode ser extraído por mineração. Tem em sua composição umidade, carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e matéria mineral. Durante a combustão, primeiramente os hidrocarbonetos leves volatilizam. Esta etapa é seguida pela combustão do resíduo carbonoso (*char*). Ao final resta a matéria inorgânica, as cinzas. O carvão é sólido, orgânico, e resultado da transformação de restos vegetais que foram soterrados há milhares de anos. Os primeiros depósitos de carvão mineral formaram-se durante a Era Paleozoica, há aproximadamente 350 milhões de anos [Lunkes, 2010].

Diferenças nos tipos de planta, no grau de carbonificação (*rank*), e escala de impureza são características de cada carvão. A transformação do material vegetal em carvão é chamada de carbonificação, e é composta por dois estágios, sendo o primeiro chamado carbonificação

bioquímica, onde ocorre a degradação da matéria orgânica, e termina quando atinge o *rank* de carvão sub-betuminoso e quando substâncias húmicas polimeram. O segundo estágio é chamado de carbonificação físico-química, e nele acontece a perda de voláteis e um aumento percentual de carbono [Lunkes, 2010]. Existem quatro estágios na formação do carvão mineral: turfa, linhito, hulha e antracito, os quais dependem de fatores como pressão e temperatura para sua formação.

O grau de diagênese e o metamorfismo que o carvão foi submetido pelo soterramento e os efeitos tectônicos, e de tempo e temperatura, determinam o grau de carbonificação (*rank*). Após o soterramento, processos geoquímicos convertem turfa em linhito, e mais tarde, a carvão sub betuminoso e antracito. Os parâmetros principais para se medir os estágios do grau de carbonificação envolvem umidade, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total teor de hidrogênio e refletância de vitrinita. Estes estágios são referidos como níveis de carbonificação, que indicam o nível de *rank* do carvão [Lunkes, 2010].

Por causa das diferentes propriedades físico-químicas do carvão, existem diferentes formas de classificação. Uma das classificações mais utilizadas que utiliza o grau de carbonificação é a norte americana ASTM.

2.2 Carvão vegetal

Do ponto de vista energético, o conceito geral de biomassa abordado pelo CENBIO é que esta seria todo recurso renovável derivado de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser usado para produção de energia.

Em termos gerais uma biomassa é composta por materiais orgânicos como polímeros orgânicos, gorduras e proteínas, conjuntamente com pequenas quantidades de materiais inorgânicos como sódio, fosforo, cálcio, ferro, etc. De forma mais particular, existem três maneiras de apresentar a composição das biomassas que aportam características diferentes na hora de estudar a decomposição termoquímica destas: análise elementar, análise imediata e composição em celulose, hemicelulose e lignina [Cereijo, 2014].

Quando submetida a uma fonte de calor, a madeira passa pelos processos de secagem e carbonização dos seus principais componentes: hemicelulose, celulose e lignina. A

carbonização é um processo em que a madeira é submetida a aquecimento entre 450 e 550 °C em ambiente fechado, com pequena quantidade ou exclusão total de ar e durante o qual são liberados gases, vapores de água e líquidos orgânicos, permanecendo como resíduos, principalmente, o alcatrão e o carvão vegetal [Pinheiro, 2006].

Além da temperatura, o rendimento final depende das frações mássicas de cada componente, devido a estrutura de cada um desses componentes. As hemiceluloses e a celulose são as principais formadoras de voláteis enquanto a lignina é a principal formadora do carvão vegetal.

O tipo de madeira pode alterar resultado final da produção do carvão vegetal. Além da espécie e da temperatura, outro fator importante para a obtenção da eficiência RG é o tipo de processo utilizado para carbonizar a madeira.

No caso do carvão vegetal existe a relação da eficiência de conversão de madeira em carvão vegetal, denominada RG (rendimento gravimétrico, dado em kg de carvão / kg de madeira, em base seca), e se deve entender as diferenças químicas e físicas da madeira utilizada e as diferenças do controle de temperatura do processo.

2.3 Utilização de carvão mineral e biomassa no Brasil e no mundo

Uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem foi o carvão. Mas aos poucos ele foi perdendo espaço na matriz energética mundial para o petróleo e o gás natural, por causa do desenvolvimento das máquinas de combustão interna. O interesse no carvão voltou na década de 70, por causa do choque do petróleo, e se mantém em alta até hoje. Além da oferta farta e distribuída, o valor de mercado é outra vantagem competitiva [ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008].

De acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA), o carvão é a fonte de energia mais utilizada para geração elétrica no mundo. Sua utilização, que considera outros usos além da produção de energia elétrica, é de 26% da matriz energética mundial. Também acredita que o carvão se manterá nesta posição nos próximos 30 anos.

As reservas brasileiras de carvão mineral são compostas pelo carvão do tipo sub-betuminoso. As maiores jazidas se encontram no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As menores, no Paraná e São Paulo. As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no ranking mundial, contendo 7 bilhões de toneladas, menos de 1% das reservas totais. Do volume de reservas, 89,25% se localizam no Rio Grande do Sul; 10,41% em Santa Catarina; 0,32% no Paraná e 0,02% em São Paulo. Em Candiota (RS) está cerca de 38% de todo o carvão nacional [ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008].

No Brasil se utiliza o carvão energético na geração elétrica, a maior parte de origem nacional, cujos estados produtores são Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A demanda de carvão para este fim aumentou em 9,4% em 2014 em relação ao ano anterior. O uso do carvão metalúrgico aumentou em 7,5% no setor siderúrgico em 2014 por causa do aumento da produção de aço bruto por redução a coque no período, de 2,1% [CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2015].

É alto o recurso de carvão mineral no país, em termos energéticos. A energia dos recursos de petróleo corresponde a $2,02 \times 10^9$ tep, enquanto dos recursos de carvão mineral é de $7,04 \times 10^9$ tep. Logo, os recursos de carvão mineral tem energia armazenada 3,5 vezes maior que a energia dos recursos petrolíferos nacionais. O carvão mineral é utilizado principalmente como combustível para geração de energia elétrica, e na siderurgia para produção de aço, coque e ferro-gusa.

O carvão é responsável pela maior parte da geração elétrica em vários países, como China e Estados Unidos que, segundo a IEA, em 2006 produziram mais da metade do que foi gerado no mundo. Países como Alemanha, Austrália, Polônia e África do Sul usam o carvão para geração de energia elétrica devido à abundância e ao baixo custo em comparação com outros combustíveis.

O que restringe utilização do carvão é o alto custo do forte impacto socioambiental que ele provoca em todas as etapas do processo de produção e no consumo. A extração degrada as áreas de mineração; a combustão é responsável pela emissão de gás carbônico (CO_2) e outros gases, como NO_x e SO_x . Estão sendo desenvolvidos projetos de mitigação e investimentos em tecnologia (*clean coal technologies*) para diminuir este impacto [ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2016].

No ano de 2015, 8,2% da oferta de energia interna foi fornecida por lenha e carvão vegetal, e 5,9% por carvão mineral e derivados. Cerca de 51% do consumo interno de carvão vapor no mesmo período foi realizado por termelétricas e aproximadamente 49% pelo setor industrial [ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2016].

A participação de recursos renováveis na Matriz Energética Brasileira no ano de 2015 manteve-se entre as mais elevadas do mundo, correspondendo a 41,2% do total, e apresentou pequeno crescimento devido à queda (7,2%) da oferta interna de petróleo e derivados. 8,2% deste valor são lenha e carvão vegetal. Mundialmente, a participação de renováveis na matriz energética corresponde a 13,5% do total [ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2016].

A queima de biomassa gera dióxido de carbono bem como a queima de qualquer outro material orgânico carbonoso. Porém, as biomassas de origem vegetal absorvem dióxido de carbono durante seu crescimento através da fotossíntese, sendo consideradas neutras com respeito a estas emissões. Além disso, a biomassa de madeira é um combustível renovável. Assim, com uma utilização sustentável, o dióxido de carbono gerado pela queima deste tipo de biomassa pode ser absorvido novamente pela natureza [Pohlmann, 2014].

2.4 O processo de combustão de combustíveis sólidos

O processo de combustão de uma partícula de carvão inicia com a retirada da umidade, por aquecimento. Aumentando ainda mais a temperatura, se inicia o processo de devolatilização, onde os gases gerados são rapidamente queimados, restando ao final do processo apenas o *char* – resíduo carbonoso. A partir desse momento, se inicia a oxidação do carbono fixo por reações heterogêneas, dita combustão, de fato [Zimmer, 2012].

Segundo Souza-Santos, 2004, o processo de secagem em pressão atmosférica ocorre em uma faixa de temperatura que inicia à temperatura ambiente e se estende até 380 K (105 °C), e é uma combinação complexa de eventos que envolvem três fases: água líquida, vapor d'água e fase porosa do sólido, por onde o líquido e o vapor migram.

Glassman e Yetter, 2008, definem devolatilização como sendo a liberação de matéria volátil conforme o combustível é aquecido. Os gases voláteis queimam mais rápido que as

partículas de resíduo carbonoso. São importantes na formação de óxidos de nitrogênio. Este processo determina a quantidade de *char* que permanece para ser queimado, assim como suas características físicas. A quantidade de voláteis liberada depende do tipo de carvão.

A devolatilização também é chamada de pirólise, quando o processo ocorre em gás inerte. O que diferencia os dois processos são as composições químicas do *char* e da matéria volátil. Inicia com a quebra das pontes de carbono – carbono, resultando na formação de grupos de radicais livres, que combinados na fase gasosa produzem componentes alifáticos, principalmente metano e água. Ocorre também a liberação de dióxido de carbono e monóxido de carbono [Yu, Lucas, & Wall, 2007b].

No processo de combustão, segundo Coelho e Costa, 2007, o resíduo carbonoso que resulta do processo de devolatilização possui na sua composição essencialmente carbono e cinzas. As reações heterogêneas da queima do carbono fixo remanescente no *char* são reações de superfície, e são similares à queima do carbono em forma de grafite. Na superfície da partícula o carbono pode reagir com oxigênio, dióxido de carbono, ou água. O principal produto da reação é o monóxido de carbono, além do dióxido de carbono.

A Figura 2.1 descreve as reações de superfície do carbono fixo e a reação global homogênea na camada limite da partícula

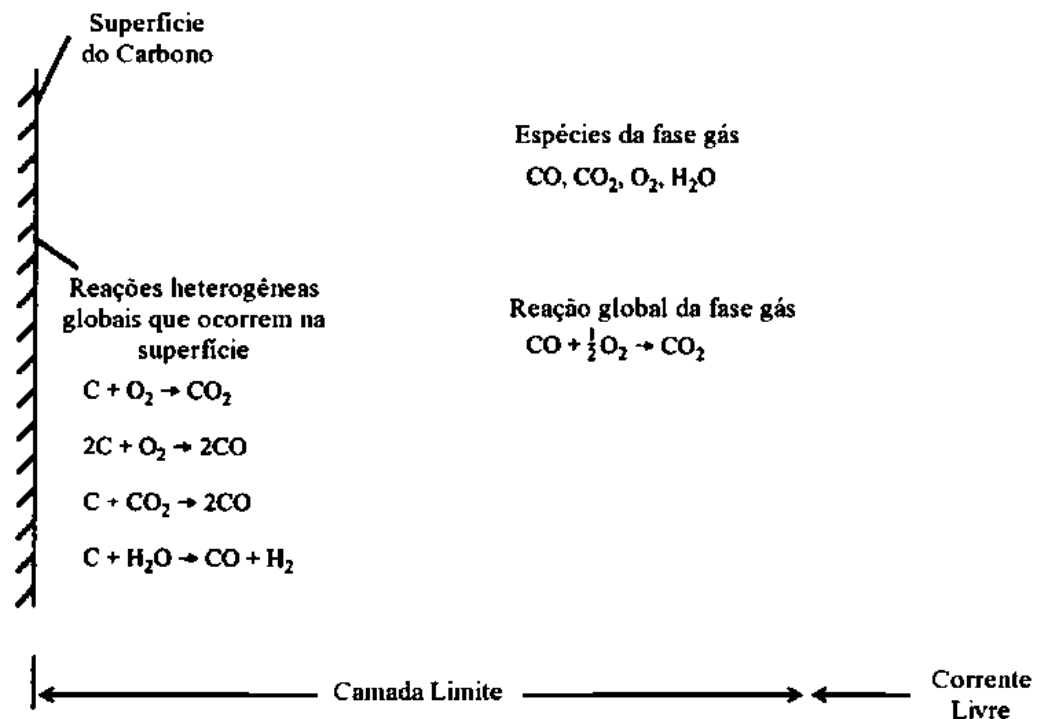


Figura 2.1 - Combustão do carbono. Fonte: Zimmer, 2012.

Define-se a combustão como uma oxidação rápida do combustível na qual há liberação de calor na presença de uma chama [Turns, 2000]. A gasificação também é definida como uma oxidação de sólidos carbonosos, rica em combustível, tendo como principais produtos combustíveis gasosos como metano, hidrogênio e monóxido de carbono [Glassmann & Yetter, 2008]. A pirólise de biomassa é descrita como a decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio numa faixa específica de temperaturas (300 a 650 °C), conhecida como a temperatura de pirólise, e mantida por um tempo específico [Basu, 2010]. Numa primeira etapa da pirólise os produtos obtidos são gases condensáveis e carvão, seguida por uma decomposição secundária, gerando como produtos líquido, gases não condensáveis (monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, e metano), e carvão.

A combustão de uma biomassa está determinada basicamente por três etapas: secagem, devolatilização e combustão simultânea dos voláteis, gaseificação e combustão simultânea do material carbonoso e dos gases. A devolatilização ocorre por pirólise enquanto que a combustão do carbono pode ocorrer a partir de dois fenômenos que podem ser simultâneos: gaseificação e combustão direta do carvão [Cereijo, 2014].

2.5 Caracterização, reatividade e combustibilidade da amostra

A composição do carvão e da biomassa apontam características diferentes na hora de estudar a decomposição termoquímica destes, e podem ser determinadas por análise elementar, análise imediata e poder calorífico. Além desses fatores, *rank* e composição maceral, no caso do carvão, e no caso da biomassa, composição em celulose, hemicelulose e lignina.

A análise elementar permite determinar as frações mássicas dos componentes orgânicos do carvão e da biomassa, mais especificamente carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio.

A análise imediata permite a determinação da composição do carvão e da biomassa em umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. A umidade marca o processo de secagem a qual é considerada a primeira etapa na combustão de uma partícula. A quantidade de voláteis e de carbono fixo são dois parâmetros importantes na combustão, já que vão determinar a diferença entre a etapa de pirólise e a etapa de combustão. A quantidade de voláteis nas biomassas é muito maior que a quantidade de carbono fixo [Cereijo, 2014].

O poder calorífico é importante para determinar a quantidade de calor liberada pelo material. O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor liberado por unidade de massa ou volume de combustível quando é queimado completamente e a temperatura dos produtos é levada à temperatura dos reagentes e a água nos produtos condensa totalmente [Cereijo, 2014].

O teor de carbono no carvão mineral determina a maturidade geológica deste mineral, denominada *rank*, ou seja, o estágio de carbonificação atingido na sequência evolutiva. O carvão é constituído por matéria mineral e macerais, que podem ser classificados em três grupos: vitrinita, liptinita e inertinita.

A celulose é uma cadeia polimérica longa com uma estrutura forte e resistente a hidrólise. Apresenta uma estrutura cristalina com centenas de monômeros que pode-se representar pela equação genérica ($C_6H_{10}O_5$). A hemicelulose apresenta uma estrutura fraca, amorfa e aleatória. É um grupo de hidratos de carbono com uma estrutura de cadeia ramificada, um menor grau de polimerização e pode ser representada pela fórmula genérica

($C_5H_8O_4$). A celulose e hemicelulose são as fontes principais de voláteis onde a celulose é a principal fonte de gases condensáveis, enquanto a hemicelulose produz maiores quantidades de gases não condensáveis e menos carvão. A lignina, devido a seu conteúdo de aromáticos tem uma degradação mais lenta produzindo uma maior contribuição a matriz carbonosa. Em geral a pirólise da hemicelulose e a lignina são exotérmicas enquanto a pirólise da celulose é endotérmica a baixas temperaturas (menor que 400 – 450 °C), e se torna exotérmica a temperatura maiores [Basu, 2010]. Para a análise do carvão vegetal, vários fatores podem influenciar no rendimento e qualidade final do mesmo, como composição do material, taxa de aquecimento, temperatura máxima, pressão e gases presentes no meio, presença de um catalizador e a possibilidade de autocatálise pelos produtos voláteis. A qualidade do carvão vegetal pode ser avaliada por características como poder calorífico, porosidade, distribuição do volume dos poros, densidade, área superficial, composição elementar, resistência à abrasão e à compressão, resistividade elétrica e reatividade, além da análise imediata. O material carbonizado é rico em carbono (quantidade superior a 90%, livre de cinzas), teor de oxigênio abaixo de 6% e de hidrogênio próximo a 1%, teores de enxofre e mercúrio desprezíveis e, em relação aos combustíveis fósseis, um teor de nitrogênio bastante baixo (menor que 0,6) e baixo teor de cinzas (geralmente menor que 3%) [Pohlmann, 2014].

As normas utilizadas para proceder os experimentos destas determinações nestes compostos são as normas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke* D3173-87, de 1996, *Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke* D3176-89 (2002) e *Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels* E870-82 (1998).

A análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*), que se baseia no estudo da perda de massa de uma amostra devido a reações gás-sólido, em atmosfera e temperatura controladas, e medida ao longo do tempo, apesar de não simular as condições de um reator industrial, produz condições para estudos comparativos [Pohlmann, 2014].

Neste trabalho o equipamento utilizado foi o DTF, explicado com mais detalhes nos próximos tópicos.

Estudos de combustibilidade em fornos DTF visam determinar a influência de fatores como temperatura, tamanho de partícula, *rank* do carvão, matéria mineral e matéria volátil e

possibilidade de interação dos voláteis com o char na eficiência da combustão, segundo a literatura.

A reatividade dos *chars* de carvão depende da temperatura e taxa de aquecimento dos processos na combustão, concentração e gás reagente, tamanho da partícula e catalizadores, e ainda da composição química, estrutura, porosidade, e no caso dos carvões, *rank* e composição maceral [Pohlmann, 2014].

2.6 Drop Tube Furnance – DTF

O *drop tube furnace* (DTF) é também chamado de forno de queda livre ou fornalha tubular de queda, e consiste em um reator cilíndrico vertical, com aquecimento elétrico, para estudo de combustíveis sólidos, como carvão, coque e biomassa. As partículas são continuamente alimentadas no forno com um gás de arraste. A velocidade é inferior à velocidade terminal das partículas, que é a velocidade máxima de queda livre, e o gás guia as mesmas até uma sonda móvel, posicionada no interior do cilindro, no ponto de coleta. O gás pode ser pré-aquecido. As partículas coletadas pela sonda são resfriadas pela mesma com água e nitrogênio.

Através dos experimentos em fornos do tipo DTF pode-se estudar parâmetros cinéticos, reatividade e combustibilidade dos combustíveis sólidos, formação e deposição de cinzas, ou combustão/gaseificação parcial de carvão pulverizado [Zimmer, 2012].

O DTF é capaz de simular em laboratório as condições de trabalho de processos de combustão em grande escala, em altas temperaturas e altas taxas de aquecimento, como um reator industrial. Pode simular a queima de carvão em caldeiras. Os fornos podem ser configurados usando os parâmetros chave operacionais para produzir resultados similares àqueles observados em queimadores reais. Os parâmetros chaves incluem temperatura do gás, velocidade do gás, tempo de residência da partícula, excesso de ar, taxa de aquecimento e temperatura superficial das partículas [Zimmer, 2012].

Este trabalho foi realizado em um DTF construído tendo como base o DTF do IST – Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. Este forno é descrito por Wang, 2014.

Segundo Wang, 2014, o DTF do Instituto Superior Técnico, no qual se baseou o projeto do DTF usado neste trabalho, tem temperatura máxima de 1100 °C. Foi utilizada uma câmara de combustão cilíndrica de inox, com diâmetro interno de 50 mm para experimentos em ar, e uma de cerâmica de diâmetro interno de 38 mm para experimentos em oxidação. Ambos os cilindros têm 1300 mm de comprimento. A temperatura da parede do forno é continuamente monitorada por oito termopares tipo K, uniformemente distribuídos ao longo da câmara de combustão. Um injetor resfriado a água transporta partículas de combustível sólido através de um duto central junto com o fluido de transporte. Em uma passagem concêntrica encontra uma vazão secundária de oxidante. O dosador volumétrico do tipo rosca dupla transfere combustível sólido pulverizado para o injetor resfriado, de onde o combustível é inserido na câmara de combustão. As partículas são recolhidas dentro da câmara por uma sonda móvel resfriada a água e nitrogênio, que cessa a combustão no momento em que estas partículas adentram a mesma. Uma imagem deste DTF se apresenta na Figura 2.2. O DTF utilizado neste trabalho é descrito na metodologia.

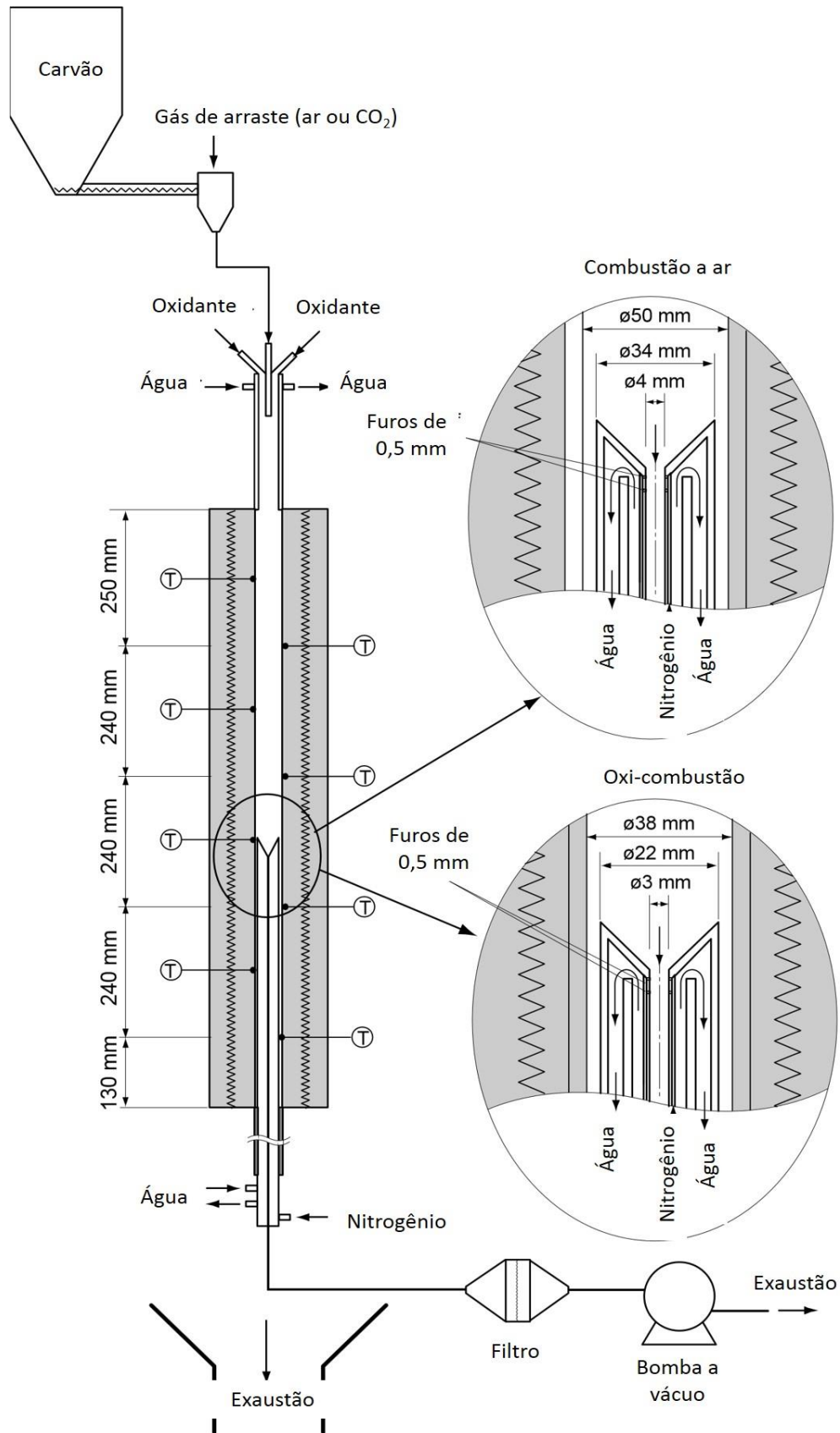


Figura 2.2 - Esquema de um DTF e equipamentos auxiliares. Adaptado de Wang, 2014.

2.7 Trabalhos realizados em forno DTF, e comparação do processo de combustão de carvão e biomassa na literatura

Sami et al., 2000, revisaram a literatura sobre estudos de co-queima de carvão e biomassa, apresentado resultados de estudos experimentais e numéricos para uma grande variedade de misturas combustíveis e condições de operação. A questão da incrustação do combustor e corrosão devido à natureza alcalina das cinzas do combustível mostrou-se um ponto crítico no desenvolvimento de equipamentos de queima. Os depósitos de cinzas reduzem a transferência de calor e podem também resultar em corrosão severa em altas temperaturas. Como uma de suas principais conclusões indicam a necessidade de realização de estudos fundamentais, em especial sobre combustão pré-misturadas de carvão e biomassa, para caracterização da combustão, em experimentos de laboratório.

Os estudos fundamentais da combustão de sólidos visam a caracterização das etapas de conversão do material combustível. Ao ser lançada em uma atmosfera de combustão, uma partícula de combustível sofre aquecimento, que provoca em sequência a desumidificação e o despreendimento do material volátil, processo chamado de devolatilização, ou pirólise. O resíduo carbonoso resultante (*char*) sofre então combustão.

O procedimento tradicionalmente usado nesses estudos é a análise termogravimétrica (TGA). Resultados em TGA permitem estimar, pelo acompanhamento da variação da massa e temperatura de pequenas proporções de amostra, junto com o conhecimento da composição imediata e elementar do combustível, a duração e o tempo característicos de cada estágio da queima.

Gil et al., 2010, realizaram o estudo das características térmicas e cinéticas da combustão de carvão, biomassa e misturas em TGA. Estudaram misturas contendo de 5 a 80% de biomassa com carvão, e não verificaram interações significantes entre carvão e biomassa nesses experimentos, uma vez que não observaram desvios no comportamento esperado na queima dos combustíveis individualmente. A combustão da biomassa aconteceu em dois passos: entre 200 e 360 °C os voláteis foram liberados e queimados, e entre 360 e 490 °C aconteceu a combustão do *char*. Em contraste, o carvão passou por um único estágio de combustão, entre 315 e 615 °C. Na combustão de misturas de carvão e biomassa foram observados três estágios de combustão. Os parâmetros cinéticos foram determinados

assumindo reações globais de um passo, para cada estágio de conversão térmica. O processo de combustão do carvão em misturas com biomassa envolveu três reações independentes. Os resultados mostraram que a reação química de primeira ordem pode ser usada para representar o primeiro passo da oxidação da biomassa, e a combustão do carvão. No entanto, mecanismos de difusão são os responsáveis pelo segundo passo, da combustão da biomassa.

Ainda considerando estudos realizados com a técnica TGA, mas com foco na combustão de biomassa e carvão brasileiro, Machado et al., 2010, investigaram a reatividade de biomassa, carvão brasileiro e um carvão importado, com reduzido teor de cinzas em sua composição. A temperatura de máxima em TGA no processo ocorreu dentro do esperado, em 396 °C para o carvão brasileiro, e 450 °C para o carvão importado. A temperatura de ocorrência da devolatilização variou com o tipo de combustível e a taxa de aquecimento. Entre os carvões minerais, o de *rank* mais alto sofreu devolatilização a temperatura mais alta. No caso do carvão vegetal, a temperatura de pirólise é semelhante à do carvão com equivalente quantidade de voláteis. O aumento na temperatura de devolatilização acompanhando o aumento do *rank* é um fato bem conhecido, e relacionado com o aumento da dificuldade da decomposição térmica da matéria orgânica, associado com a diferença das espécies químicas constituintes. A reação de combustão ocorreu mais rapidamente para o carvão vegetal do que para qualquer tipo de carvão mineral analisado. O carvão brasileiro atingiu a máxima conversão, aproximando-se em conversão ao carvão importado.

Os autores encontraram uma reatividade de carvão vegetal inferior a esperada nos testes em atmosfera com CO₂. Para o carvão brasileiro encontraram uma reatividade elevada, mas ponderaram que sua injeção individual em altos fornos poderia não ser viável devido aos seus elevados teores de cinzas, enxofre e álcalis.

Recentemente, Barbieri et al., 2016, na mesma linha de pesquisa do trabalho anterior, avaliaram reatividade em CO₂ de misturas binárias de biomassa e carvão com propósito de injeção de material pulverizado em altos-fornos. Usando TGA e misturas com proporções de biomassa de 10, 20 e 50% em massa, verificaram que a biomassa apresenta maior reatividade que os carvões testados individualmente, e que a reatividade das misturas supera a dos combustíveis isolados.

Milenkova et al., 2003, utilizaram reator tipo DTF, operando a 1300 °C, em diferentes atmosferas para produzir *chars* de três diferentes coques de petróleo, cuja reatividade foi

posteriormente avaliada por meio de testes em análise termogravimétrica (TGA). A morfologia e textura ótica dos *chars* foram relacionadas a sua reatividade, e as características dos coques de petróleo originais foram avaliadas com objetivo de entender as implicações dos diferentes padrões de devolatilização na eficiência da combustão. O DTF foi utilizado porque permite simular as condições de combustão em um equipamento industrial. Altas taxas de aquecimento das partículas podem ser atingidas de modo que as partículas alimentadas nesse tipo de reator são submetidas a devolatilização e combustão bruscas. A análise petrográfica dos *chars* obtidos do DTF permitiu avaliar as diferentes estruturas resultantes da devolatilização.

Pohlmann, 2014, avaliou a combustibilidade e reatividade ao CO_2 de biomassas de madeira e caroço de azeitona tratadas em laboratório desde a temperatura de torrefação (250°C) até a temperatura de carbonização (450°C) e comparou carvões correlacionando com as características decorrentes dos tratamentos térmicos. Além da caracterização química, as transformações devido ao tratamento térmico das biomassas foram avaliadas via teste de combustão em TGA, técnicas de microscopia ótica e eletrônica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e técnicas de adsorção para análise da porosidade. Testes de *burnout* foram conduzidos em DTF, em atmosfera convencional (O_2/N_2) e de oxi-combustão (O_2/CO_2), e os *chars* resultantes foram caracterizados quanto à estrutura e reatividade ao CO_2 em TGA. Também foram realizados testes de reatividade ao CO_2 em TGA de misturas de eucalipto termicamente tratados e carvão. Concluiu que a torrefação manteve o alto grau de teor de voláteis das amostras, enquanto as biomassas carbonizadas apresentaram teores de carbono e poder calorífico semelhantes aos dos carvões de alto *rank*, com baixo teor de cinzas e enxofre. As cinzas resultantes apresentaram elevados teores de álcalis e fósforo. O tratamento térmico das biomassas levou a decomposição gradual dos componentes da madeira, com a homogeneização da estrutura celular e aumento da aromaticidade e porosidade. Em geral, quanto maior foi a temperatura de tratamento das biomassas, maior foi o *burnout* obtido no DTF. Comparada à atmosfera convencional (O_2/N_2), em oxi-combustão (O_2/CO_2) ocorreram maiores níveis de *burnout* para os *chars* de todas as biomassas e carvões. As biomassas carbonizadas apresentaram *burnout* mais elevado que o carvão de mais baixo *rank*.

Pereira et al., 2016, estudaram a cinética da combustão do álamo por experimentos em balança termogravimétrica e DTF. Os testes em DTF visam a reproduzir de forma mais

realista a combustão em equipamentos industriais. Realizaram medida de energia de ativação aparente, para três amostras de álamo, considerando duas etapas: devolatilização e oxidação do *char*. No DTF as medidas incluíram temperatura do gás e *burnout* das partículas ao longo do forno, para cinco temperaturas de parede do forno. Os parâmetros cinéticos baseados no DTF foram calculados utilizando dois modelos: aproximação por ajuste e o modelo proposto por Ballester e Jiménez, 2005. Como conclusão mostraram que, enquanto o processo de combustão em TGA foi controlado pela cinética, no DTF o efeito difusivo também limitou o processo, dependendo da temperatura utilizada.

Ballester e Jiménez, 2005, fizeram modificações no procedimento tradicional para a análise, baseada em Arrhenius, de medição dos parâmetros cinéticos de oxidação de carvão pulverizado em DTF. Realizaram uma caracterização experimental da combustão de antracito em DTF. Discutiram sobre o quanto uma faixa de diâmetros de partículas alterava o processo de oxidação. A análise desenvolvida nesse trabalho permitiu uma abordagem mais sistemática e inequívoca para derivar os parâmetros cinéticos de combustão a partir de medidas experimentais. Se a distribuição real do tamanho da partícula for levada em conta, os cálculos estariam em concordância com os resultados experimentais e, em particular, reproduziriam a decaimento progressivo da taxa de oxidação aparente enquanto o combustível queima. Avaliaram que mesmo que os desvios pudessem ainda ser reduzidos usando um modelo mais sofisticado, os resultados obtidos sugeriam que tais correções seriam relativamente pequenas.

Zimmer, 2012, dissertou sobre o desenvolvimento e a análise de um modelo numérico unidimensional de um DTF. A modelagem foi realizada a partir de dados da literatura e as equações discretizadas que caracterizam os fenômenos do escoamento, da transferência de calor e da combustão de carvão, foram programadas na linguagem FORTRAN 90. Os resultados foram comparados com o modelo de referência de Ballester e Jiménez, 2005, e com dados experimentais, tendo apresentado boa concordância. Um estudo de sensibilidade foi realizado para entender o comportamento da queima de carvão frente a mudanças em alguns parâmetros de operação do DTF, demonstrando a versatilidade do modelo, e conseqüentemente, do experimento para determinação de parâmetros cinéticos.

Zhang et al., 2010, fizeram uma investigação experimental da combustão de um carvão australiano (air-dried Victorian brown coal) em atmosfera de O_2/N_2 e O_2/CO_2 , em forno DTF. O diagnóstico *in situ* do período transiente de combustão do carvão foi realizado por meio de uma câmera muito rápida e um pirômetro de duas cores para observação

fotográfica do processo e medida da temperatura das partículas, respectivamente. Os resultados indicaram que o uso de CO_2 em vez de N_2 afetou o comportamento da combustão do carvão através de influência física e interação química com o *char*. Os autores observaram mudanças distintas no comportamento da pirólise do carvão, a extensão da ignição e a temperatura da chama de volátil e da queima das partículas de *char* foram observadas. A maior capacidade calorífica, devida ao maior calor específico do CO_2 em comparação ao do N_2 é o principal fator que afeta a combustão do carvão, porque inibe a ignição das partículas individuais do carvão. Como resultado, foi necessário adicionar uma alta fração de O_2 de pelo menos 30% de CO_2 junto com ar. No entanto, devido a acumulação de voláteis não queimados nas vizinhanças das partículas de carvão, a ignição do carvão em O_2 / CO_2 ocorreu na forma de uma nuvem de voláteis em vez da queima individual das partículas em ar. As temperaturas da chama de volátil e das partículas de *char* reduziram, pelo *quenching*, em CO_2 acompanhando a oxidação do carvão. Por outro lado, esse fator negativo foi compensado pela promoção da reação de gaseificação de *char* – CO_2 que ocorreu rapidamente durante a pirólise do carvão fornecendo CO extra para melhorar a reatividade local da mistura de combustível e oxigênio. A oxidação homogênea subsequente do CO liberou calor extra para a oxidação dos voláteis e do *char*. A utilização do DTF acoplado a técnicas fotográficas e de pirimotria permitiu identificar diferentes etapas da combustão e caracterizar o comportamento das fases sólida e gasosa durante a oxidação.

Outra aplicação de DTF acesso ótico é descrita por Avila et al., 2012. Naquele trabalho a combustão do *char* do carvão foi estudada opticamente em um DTF a 1123 K, variando-se as concentrações de oxigênio e tempos de residência. As partículas de *char* foram produzidas em um DTF (a 1123 K) em atmosfera inerte (N_2), a partir de carvão pulverizado numa granulometria de 100–125 μm . Foram realizados testes em atmosfera O_2/N_2 com fração volumétrica de oxigênio variando entre 3, 12 e 30% e O_2/CO_2 com 30% v. de O_2 . O DTF foi equipado com um alimentador (dosador) e um coletor de partículas, e as amostras de *char* tiveram a queima neutralizada por nitrogênio. Um pirômetro de duas cores foi utilizado para medir a temperatura, o tamanho e a velocidade das partículas. Os resultados dos experimentos mostraram que o aumento na concentração de oxigênio causa o aumento da temperatura superficial do *char*, e a diminuição no tempo de reação. Como em Zhang et al., 2010, foi verificado que a presença de CO_2 diminui a temperatura superficial das partículas significativamente. Ao substituir N_2 por CO_2 , com a mesma concentração de O_2 , na atmosfera dentro do reator, observaram que uma diminuição da temperatura superficial média das

partículas na ordem de 300 K. Este resultado foi considerado muito importante para ser utilizado num projeto de caldeiras a carvão, porque mostra que a temperatura dentro da fornalha pode ser moderada.

O trabalho de Zander, 2013, descreve uma investigação experimental das características da oxí-combustão de carvão pulverizado em DTF. Experimentos foram realizados com carvão betuminoso do Reino Unido, para duas diferentes granulometrias e três diferentes atmosferas oxí-combustão, além do ar. A partir das medidas de temperatura do gás, concentração das espécies e *burnout* das partículas ao longo do DTF, verificou que ao aumento na concentração de oxigênio no oxidante acarreta maior formação de NO_x ao longo do DTF para os dois tamanhos de partícula. Ainda assim, a concentração de NO_x mantida em atmosfera oxí-combustão foi inferior a registrada nos testes em ar. O tamanho das partículas afetou o *burnout* inicial em todas as atmosferas, e o *burnout* final resultou maior para as partículas menores, independentemente da composição do oxidante. Adicionalmente, foram feitas análises químicas e morfológicas, utilizando microscopia eletrônica de varredura do resíduo carbonoso coletado no DTF, que permitiram observar que a composição do oxidante e a granulometria tem um efeito marginal na morfologia e composição química do resíduo.

Na continuação dessa linha de pesquisa, Wang, Zander e Costa, 2014, realizaram experimentos conduzidos em um DTF para carvão betuminoso, em duas granulometrias diferentes e três atmosferas oxí-combustíveis (21% O₂/79% CO₂, 26% O₂/74% CO₂ e 31% O₂/ 69% CO₂, além do ar) a uma temperatura de forno de 1100 °C. As análises incluíram temperatura dos gases, medição de concentração de espécies gasosas e medida de *burnout* ao longo do DTF. Ainda, amostras de *char* foram caracterizadas morfológica e quimicamente. Sob condições de oxí-combustão verificaram o aumento da temperatura e diminuição da concentração de hidrocarbonetos e CO, próximo a região de combustão, independentemente do tamanho de partícula do carvão, o que indica o aumento do *burnout* nessa região, acompanhando o aumento de O₂ na atmosfera. As concentrações de NO_x ao longo do DTF mostraram que a produção dessa espécie aumenta quando a concentração de O₂ no oxidante diminui, independentemente da granulometria. Da comparação com a combustão em ar, os resultados mostraram que a oxí-combustão diminui a conversão de nitrogênio em NO. A combustão do carvão mais fino em temperaturas altas diminuiu as concentrações de NO_x e aumentou o *burnout* ao longo do DTF mais que do carvão menos fino, independente da composição do oxidante. Na combustão, em condições de oxí-combustão, a estrutura final do

char se tornou mais porosa para menores concentrações de O₂ no oxidante, independentemente da granulometria. A composição elementar do *char* final foi essencialmente independente da composição do oxidante, mas a combustão do carvão menos fino conduziu a um *char* com maiores porcentagens de enxofre e menores porcentagens de cloro do que a combustão do carvão mais fino.

Outro interessante estudo que apresenta potencial de aplicação de DTF na caracterização da combustão de sólidos é reportado em Wang et al., 2014. Para avaliar a combustão e as características das cinzas de combustíveis renováveis, como casca de arroz, palha, casca de café e resíduo de lixo municipal, e comparando-as, carvão betuminoso e ramos de pinheiro, realizaram um estudo, em forno DTF, onde foram medidos temperatura do gás, *burnout* das partículas, e taxas carbono, hidrogênio e nitrogênio liberados ao longo do reator para os seis combustíveis sólidos. Os resultados experimentais foram utilizados para análise de resultados calculados através de dois modelos desenvolvidos e implementados visando a simulação do DTF.

O primeiro modelo, unidimensional, foi implementado através do MatLab, e consiste dos balanços de quantidade de movimento e energia para o escoamento diluído de partículas sólidas no interior do DTF. As etapas de devolatilização das partículas foi considerada através do modelo cinético de primeira ordem, em um passo. No cálculo da taxa de combustão do *char* foi utilizado um modelo que considera efeitos difusivos e de reação na superfície das partículas.

Os cálculos também foram realizados através de um modelo implementado através do pacote Fluent, que foi configurado para simular um plano representativo, do DTF, assumindo escoamento axissimétrico com rotação, em regime permanente. O modelo incluiu as equações de Navier-Stokes (RANS) e o balanço de energia foi usado para calcular a distribuição de temperatura do gás, acoplado a seção do campo de radiação pelo método das ordenadas discretas. Para a combustão foi selecionado o modelo *finite rate / eddy dissipation* e considerado um combustível gasoso equivalente, calculado a partir da composição do combustível.

Os resultados revelaram que os valores de *burnout* das biomassas são comparáveis aos resultados do carvão devido a uma série de fatores que têm efeitos opostos. Em particular, destacaram a influência da maior quantidade de matéria volátil, que aumenta o *burnout*, e da

sua maior umidade e maior tamanho de partícula, que diminuem o *burnout*. De acordo com o modelo 1D, o tempo de residência das partículas no DTF foi fortemente afetado pelo tamanho das partículas, mas o número de frações de tamanho consideradas teve pouca influência no cálculo do *burnout*. Além disso, o uso de média Sauter ou média mássica dos diâmetros não foi apropriado para representar o tamanho da partícula de biomassa nos modelos. O *burnout* previsto com o modelo 1D foi similar ao calculado com o modelo Fluent.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados na preparação das amostras e realização dos testes em DTF.

A dedução das equações apresentadas neste capítulo estão descritas no Anexo I.

3.1 Preparação das amostras

Foram utilizados neste trabalho carvão brasileiro sub-betuminoso, carvão colombiano sub-betuminoso alto volátil, e moinha de carvão vegetal de Acácia Negra. Para pulverizar as amostras, primeiro elas foram quarteadas e passadas por um britador de mandíbula. Britadores são utilizados principalmente em britagens primárias e secundárias, possibilitando a fragmentação de material de grandes dimensões reduzindo-os para os processos seguintes. Em seguida, as amostras foram moídas, por meio de moinhos de facas e moinhos de bolas. Foram trituradas, pulverizadas e homogeneizadas atingindo pequenas granulometrias. Após moídas, as amostras foram peneiradas. Para este trabalho foram reservadas amostras com granulometrias menor que 60 mesh (0,25 mm), para análises químicas e entre 200 (0,075 mm) e 400 mesh (0,036 mm), para análises em DTF. A granulometria mais fina, 400 mesh, foi separada da amostra por uma peneiradora.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Siderurgia – LASID da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Imagens dos equipamentos utilizados na preparação das amostras são apresentadas na Figura 3.1.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.1 - Equipamentos utilizados na preparação das amostras. (a) Britador de mandíbulas; (b) Moinho de facas; (c) Moinho de bolas; (d) Peneira; (e) Peneiradora.

3.2 Caracterização das amostras e chars

A caracterização dos carvões foi realizada no Laboratório de Siderurgia – LASID/UFRGS e no Instituto de Geociências da UFRGS. As análises seguiram as normas apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Normas para análise de carvão mineral e carvão vegetal.

Norma	Instituição	Ano	Descrição
D3173 / D3173M	ASTM	1996	<i>Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke</i>
D3173	ASTM	2000	<i>Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal</i>
D3175	ASTM	1997	<i>Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke</i>
D3176	ASTM	2002	<i>Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke</i>
E870	ASTM	1998	<i>Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels</i>

Foram realizados testes para determinação de análise imediata, análise elementar, poder calorífico, análise petrográfica e composição de cinzas, como descrito nas seções a seguir.

3.2.1 Análise imediata

Para determinar a análise imediata dos carvões, as amostras foram preparadas à granulometria de 60 mesh, cujo diâmetro médio da partícula é de 0,25 mm, em conformidade com as normas.

O procedimento de determinação de umidade inicia com a pesagem de $1 \pm 0,0001$ g de amostra em cadinho de porcelana. São feitas pesagens do cadinho tampado, com e sem amostra. Em cada experimento são utilizadas duas amostras, isto é, dois cadinhos são aquecidos simultaneamente. Os cadinhos com as amostras são colocados em estufa pré-aquecida a 105 ° C por 40 minutos, tempo suficiente para a evaporação da água. Após o

tempo de aquecimento os cadinhos são tampados e transferidos da estufa para um dessecador, para não absorverem umidade, por 20 minutos, tempo necessário para o resfriamento.

Após atingir a temperatura ambiente, as amostras passam por nova pesagem. O procedimento de aquecimento, resfriamento e pesagem é repetido até que não se verifique variações de peso entre as duas sequências.

O cálculo para determinar o teor de umidade é dado pela Equação (3.1)

$$U = \frac{(m_{a+c} - m_{caq,med})}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 \quad (3.1)$$

sendo U o teor de umidade (%), m_{a+c} a massa inicial do cadinho com amostra (g), $m_{caq,med}$ a média das massas do cadinho com amostra nas pesagens (g), e m_c é a massa do cadinho vazio (g).

O teor de umidade será utilizado na obtenção da composição em base seca. A determinação do teor de cinzas, da mesma forma, é realizada utilizando-se simultaneamente dois cadinhos de porcelana. $1 \pm 0,0001$ g de amostra, em cadinho sem a tampa são levadas a um forno mufla, e são aquecidas à taxa de $500 \text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$ por uma hora, e em seguida a uma taxa tal que a temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ seja atingida ao final de mais uma hora. As amostras são mantidas nessa temperatura por mais duas horas. Após esse tempo o mufla é desligado e a amostra é transferida a um dessecador onde permanece até atingir a temperatura ambiente, quando é então pesada. O teste completo dura aproximadamente cinco horas.

O teor de cinzas é determinado através da Equação (3.2).

$$Cz = \frac{(m_{caq} - m_c)}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 \quad (3.2)$$

onde Cz é o teor de cinzas em base úmida (%), m_{caq} a massa do cadinho e amostra depois da queima (g), m_{a+c} é a massa inicial do cadinho com amostra (g), e m_c a massa do cadinho (g). Para determinar o teor de cinzas em base seca é utilizada a Equação (3.3).

$$Cz_bs = \frac{Cz}{(100 - U)} * 100 \quad (3.3)$$

na qual Cz_bs é o teor de cinzas em base seca (%), Cz é o teor de cinzas em base úmida (%), e U é o teor de umidade da amostra (%), calculado anteriormente.

Para a determinação de teor de matéria volátil, são utilizados simultaneamente dois cadinhos de quartzo distintos contendo $1 \pm 0,0001$ g de amostra cada. Os cadinhos são fechados e colocados em forno mufla a 980 ± 10 °C, próximos à porta, que é mantida semiaberta por dois minutos. Neste período os materiais voláteis são liberados e queimam com o ar ambiente. Após este período, os cadinhos são deslocados em direção ao fundo do forno e a porta é fechada. Após cinco minutos os cadinhos são então retirados do mufla ainda incandescentes, e resfriam um pouco antes de serem depositados no dessecador até completar o resfriamento, e são pesados para o cálculo do teor de matéria volátil, utilizando a Equação (3.4).

$$MV = \frac{(m_{a+c} - m_{caq})}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 - U \quad (3.4)$$

onde MV é o teor de matéria volátil em base úmida (%), m_{a+c} a massa é a massa do cadinho com amostra (g), m_{caq} a massa do cadinho depois da queima (g), m_c a massa do cadinho (g) e U é o teor de umidade (%).

O teor de matéria volátil em base seca é dado pela Equação (3.5).

$$MV_bs = \frac{MV}{(100 - U)} * 100 \quad (3.5)$$

na qual MV_bs é o teor de matéria volátil em base seca (%), MV é o teor de matéria volátil em base úmida (%), e U é o teor de umidade da amostra (%).

O teor de carbono fixo da amostra é calculado pelo balanço:

$$Cfx = 100 - (Cz_bs + MV_bs) \quad (3.6)$$

Na Equação 3.6 Cfx é o teor de carbono fixo da amostra, Cz_bs é o teor de cinzas e MV_bs é o teor de matéria volátil, todos em (%) em base seca.

Uma imagem dos equipamentos usados é apresentada na Figura 3.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2 - Imagem dos equipamentos de caracterização química por análise imediata. (a) Estufa para determinação de matéria seca; (b) Mufla para determinação de cinzas; (c) Cadinhos de quartzo incandescentes para determinação de matéria volátil.

3.2.2 Análise elementar

Para determinar a proporção dos principais componentes da matéria orgânica da amostra, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, procede-se com as técnicas da análise elementar quantitativa. Oxigênio é determinado por diferença de peso. Neste trabalho, a análise elementar foi realizada por um equipamento Elementar Vario Macro CHNS, em

amostra de 60 mesh. A amostra peletizada (80 mg) é levada a combustão durante o teste. Os gases da combustão passam por filtros, capazes de reter espécies específicas. Permitindo a análise dos produtos da combustão e determinação da composição da amostra, por balanço de massa atômica.

A primeira coluna se chama coluna de combustão. Opera a 1150° C e reduz o pó peletizado a gás. Purga gás oxigênio (O₂) e hélio. Na segunda coluna, chamada coluna de redução, os elementos são separados por massa atômica, em série, cada prato retendo um elemento do gás. O nitrogênio é separado e analisado em outra etapa.

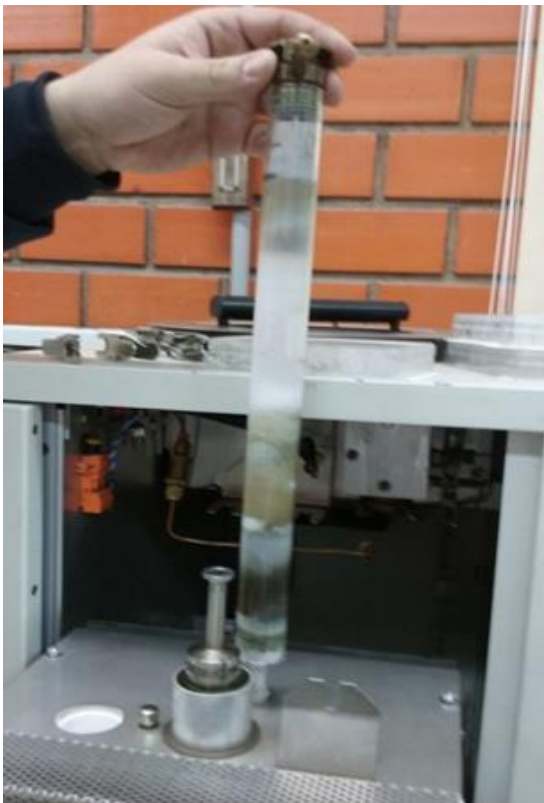
O equipamento utilizado no LASID pode ser visto na Figura 3.3



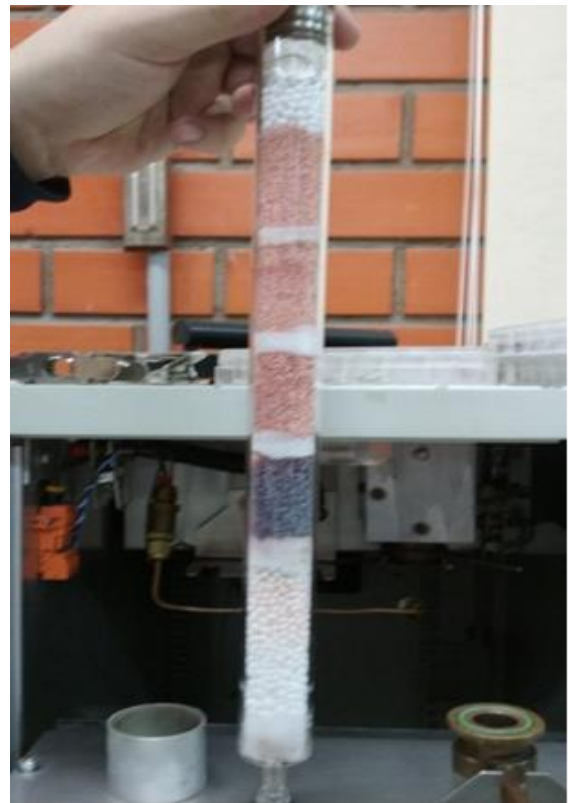
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.3 - Ilustração do analisador elementar e seus principais dispositivos. (a) Suporte onde são adicionados os *pellets*; (b) Equipamento de análise; (c) Coluna de combustão; (d) Coluna de redução.

3.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico das amostras de carvão mineral e vegetal foi determinado em um calorímetro tipo bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C 200, também com as amostras na granulometria de 60 mesh. Na bomba calorimétrica uma carga elétrica através de um fio metálico promove o aquecimento e ignição de um fio de algodão que fica em contato com a amostra, causando a sua combustão. O analisador fornece o poder calorífico superior (PCS), na unidade kJ/kg, na pressão escolhida. Na cápsula de combustão é injetado oxigênio a 30 bar.

O calorímetro do LASID tem validação de acordo com as normas DIN 51900, DIN 1928, ASTM D240, ASTM D4809, ASTM D5865, ASTM D1989, ASTM D5468, ASTM E711.

3.2.4 Análise petrográfica das amostras de carvão mineral

A análise petrográfica visa a determinar o *rank* e a composição maceral das amostras de carvão mineral. Essa análise foi realizada para o carvão brasileiro e para o carvão colombiano, pelo Instituto de Geociências da UFRGS. A granulometria utilizada foi a inferior a 18 mesh.

O *rank* do carvão é determinado pelo índice de refletância da vitrinita (média de 100 medições para carvões) de acordo com a norma ISO 7405/5-1984.

O conteúdo em grupos de macerais individuais e minerais é determinado pela análise de macerais por uso do sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000). É determinado o teor percentual de vitrinita, liptinita e inertinita totais na amostra. Dentro do conteúdo mineral são discriminados a argila, carbonato, quartzo e pirita. A norma de referência para estes testes é a ISO 7404/3-1984b

A inertinita tem teor semelhante para os dois carvões minerais, logo não pode ser considerada uma razão para o *burnout* mais baixo do carvão brasileiro. A vitrinita maior no carvão colombiano contribui na queima dele e a liptinita é maior para o carvão brasileiro, o

que pode influenciar no início da combustão. Uma análise petrográfica dos *chars* permitiria melhor compreensão da influência dos macerais no *burnout*, logo, deve ser estudada posteriormente.

3.2.5 Composição de cinzas e fusibilidade

A fusibilidade e composição química são parâmetros importantes para caracterizar as cinzas das amostras, em particular no caso de carvões de alto teor de cinzas, como os estudados nesse trabalho. A facilidade de fusão das cinzas e sua composição podem interferir nas condições de queima nos processos industriais.

A determinação da composição química define os componentes inorgânicos do carvão. O teste de composição é realizado em cinzas obtidas em forno mufla a 750 °C, de amostras a 60 mesh. Para determinação do teor de silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio e manganês, é utilizada espectrometria e fluorescência de raios-X, em conformidade com a norma ASTM D4323.

O teste de fusibilidade tem como objetivo o conhecimento detalhado da matéria inorgânica do carvão e seu respectivo comportamento em temperaturas elevadas, pela identificação dos estágios de amolecimento e fusão dos componentes. Dependendo da temperatura de fusibilidade se pode determinar a concentração de espécies tais como sulfatos, silicatos e minerais óxidos. No teste de fusibilidade são determinadas as temperaturas características da amostra durante a fusão das cinzas. É realizada em cinzas obtidas em forno mufla. São determinadas por esse método a temperatura de deformação (DT), a temperatura de esfera (ST), a temperatura de semi-esfera (HT) e temperatura de fluidez (FT), segundo-se as normas DIN 51719 e DIN 51730/98.

3.3 O DTF e periféricos

Como apresentado na revisão bibliográfica, os fornos de queda livre (DTF) permitem avaliar a reatividade de combustíveis sólidos em diferentes condições de temperatura e atmosfera. Para tanto, as configurações existentes apresentam em comum uma estrutura que precisa ser uniformemente aquecida ao longo da distância em que são colhidas as amostras.

O DTF utilizado neste trabalho tem câmara de combustão fixa, de cerâmica, com 1600 mm de comprimento e diâmetro interno de 40 mm. A câmara tubular é dividida em três estágios, denominados fornos 1, 2 e 3, cada qual com temperatura controlada por três termopares tipo K. Esta formação objetiva maior facilidade de manutenção e possibilitar futuras alterações na estrutura. A temperatura máxima do forno é de 1200° C. A vazão mássica de ar de projeto é de 0,4 g/s. A Figura 3.4 demonstra um diagrama esquemático do forno DTF do Laboratório de Combustão.

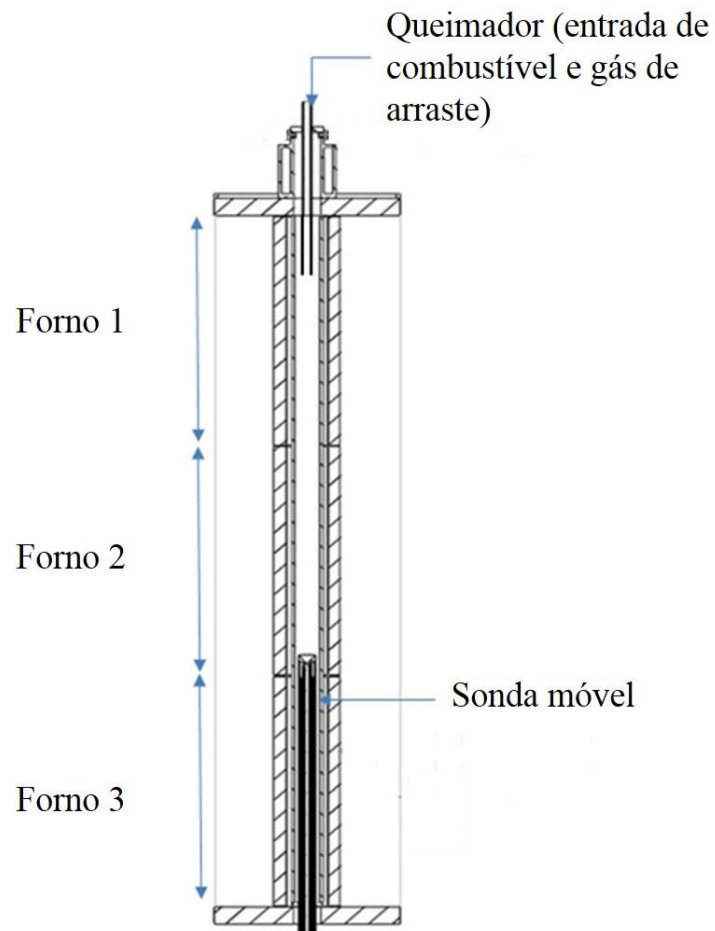


Figura 3.4 - Diagrama esquemático do DTF utilizado neste trabalho.

Nos experimentos realizados para este trabalho, foi utilizado apenas ar e não houve adição de gás secundário ao sistema. O diagrama esquemático descrito pela Figura 3.5 demonstra todo o trajeto do carvão nos experimentos, o DTF e seus periféricos.

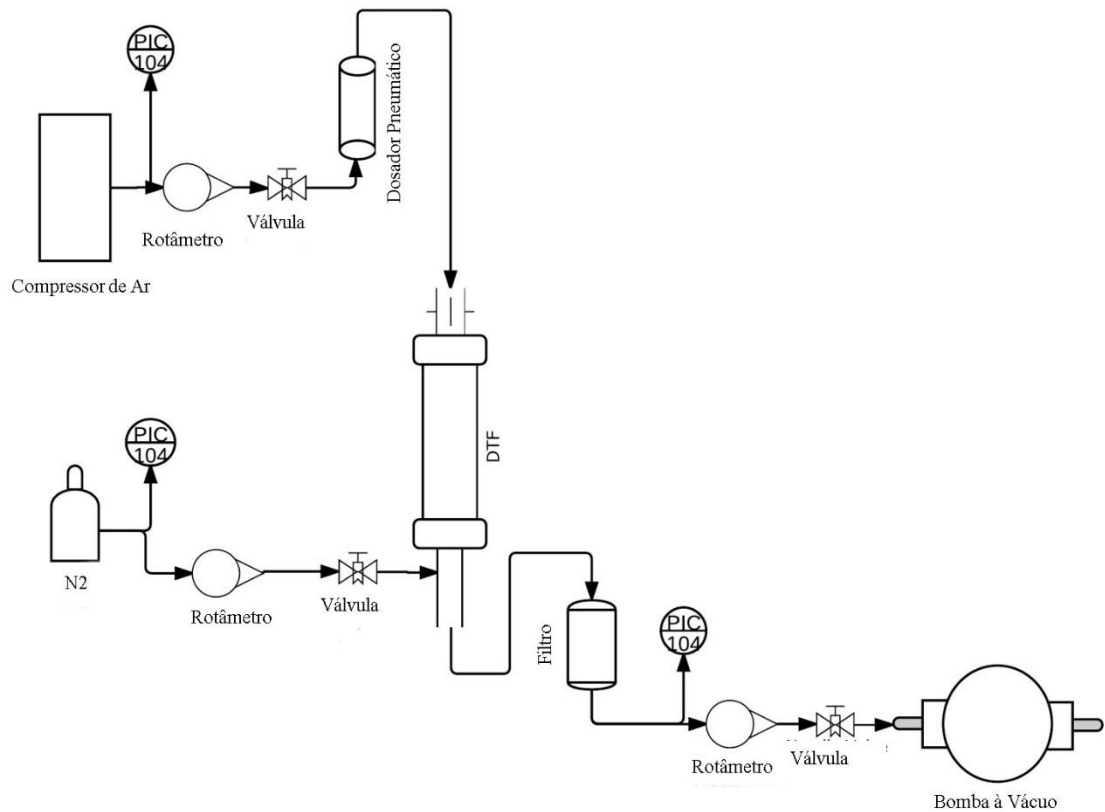


Figura 3.5 - Diagrama esquemático do caminho da combustão, considerando periféricos.

A partir do esquema na Figura 3.5, pode-se descrever o caminho das partículas de combustível pulverizadas. O início se dá no dosador pneumático, de onde o carvão é inserido no DTF. As partículas sofrem combustão ao percorrer a distância axial do forno, e o *char* é capturado pela sonda em diferentes pontos do percurso, sendo conduzido então ao filtro, através da bomba a vácuo. Todas as vazões de gás são mantidas constantes, monitoradas por meio de rotâmetros.

A alimentação de partículas consiste em um duto que injeta o combustível, impulsionado por ar comprimido, na zona quente do forno a 0,337 m da extremidade superior do DTF. A parte desse dispositivo de injeção situada fora do forno é dotada de uma camisa d'água a fim de promover a alimentação de combustível a uma temperatura conhecida.

A combustão ocorre no interior da câmara do DTF aquecido. Abaixo do dispositivo de injeção, a combustão ocorre ao longo do comprimento do forno, que mede 1340 mm no comprimento e 40 mm no diâmetro interno. Pelo interior do DTF é posicionada uma sonda

móvel, que coleta o *char* e gases nos locais desejados. Uma estrutura de suporte garante a fixação da sonda durante o procedimento de coleta. Nitrogênio é adicionado ao processo para resfriar o *char* quando entra na sonda. A bomba a vácuo é ligada na saída da sonda por mangueiras, tendo o filtro de quartzo localizado num equipamento de suporte entre a saída da sonda e a bomba. O filtro retém as partículas do *char*, enquanto o resíduo gasoso é direcionada para análise, ou descarregado na atmosfera. Na saída da bomba é colocado um tubo de PVC com um encaixe para o analisador de gases, que coleta o gás liberado pela combustão, juntamente com o nitrogênio e o gás de arraste e procede a sua análise. Os equipamentos são ligados por mangueiras flexíveis.

3.3.1 Dosador de partículas e alimentação de ar

A Figura 3.6 mostra um esquema do dosador de partículas pneumático utilizado nos experimentos. O dosador de partículas é responsável pela adição de amostra no interior do DTF. Ele é acoplado por uma mangueira ao dispositivo de injeção de partículas, para que as partículas adentrem o sistema em temperatura controlada. Neste trabalho foi mantida temperatura ambiente na alimentação do DTF. O dosador deste trabalho é um modelo pneumático, dotado de uma mangueira inferior que injeta ar à vazão de 1320 L/h, ou 22 L/s. Esta vazão foi determinada com base na vazão em Wang, 2014, impulsionando as partículas a velocidade de 1 m/s para dentro do forno.

O combustível é depositado num tubo de vidro com diâmetro externo de 24,5 mm e parede com 2,5 mm de espessura. O ar injetado por um duto concêntrico ao tubo de vidro, conduz as partículas de combustível até a mangueira de saída, para garantir que a saída de ar se mantenha alinhada com o plano superior do combustível no depósito, o duto de injeção de ar é móvel, sendo acionado por um motor, posicionado lateralmente ao depósito. O duto é dotado na sua extremidade por uma peça de indução de vazão, que espalha uniformemente o escoamento de ar no cilindro.

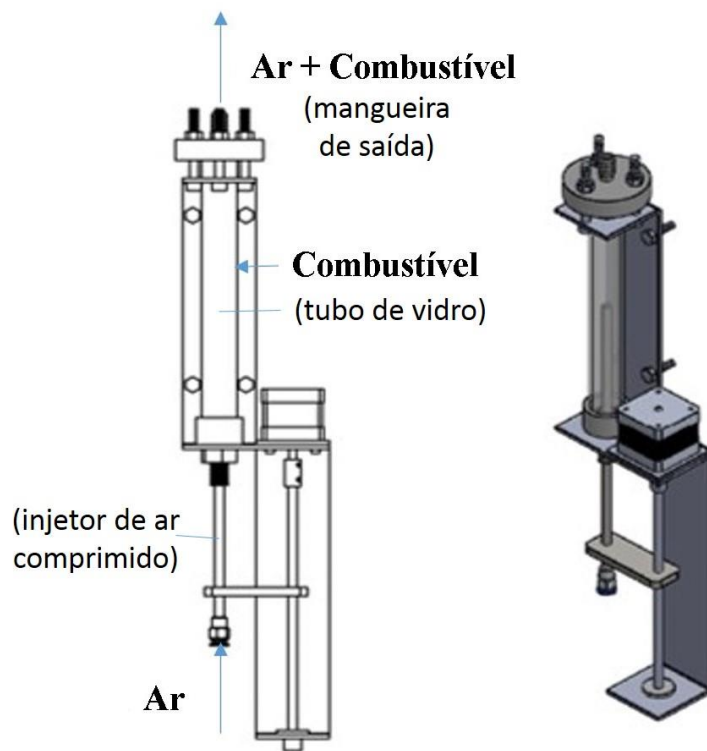


Figura 3.6 - Dosador de partículas.

Para testar a uniformidade da alimentação de partículas, esperando que seja contínua e constante, foram feitos testes com as amostras utilizadas nos experimentos, na granulometria de trabalho (200 – 400 mesh), cujos resultados serão apresentados seção 4.2.

3.3.2 O sistema de coleta do *char*

Char ou resíduo carbonoso é o produto sólido resultante da devolatilização do carvão a temperatura e atmosfera controlada, produzido juntamente com gases e alcatrão. O alcatrão é um composto de substâncias voláteis, condensáveis à temperatura ambiente, produzidas durante a pirólise. Quando carvão é aquecido, ocorre a ruptura das cadeias laterais e ramificações, tornando a estrutura aromática mais estável. (Nunes, Rech, & Marcílio, 2011)

A sonda de coleta do *char*, equipamento móvel que é posicionado dentro da câmara de combustão, é construído a partir de quatro tubo coaxiais conforme demonstrado na Figura 3.7.

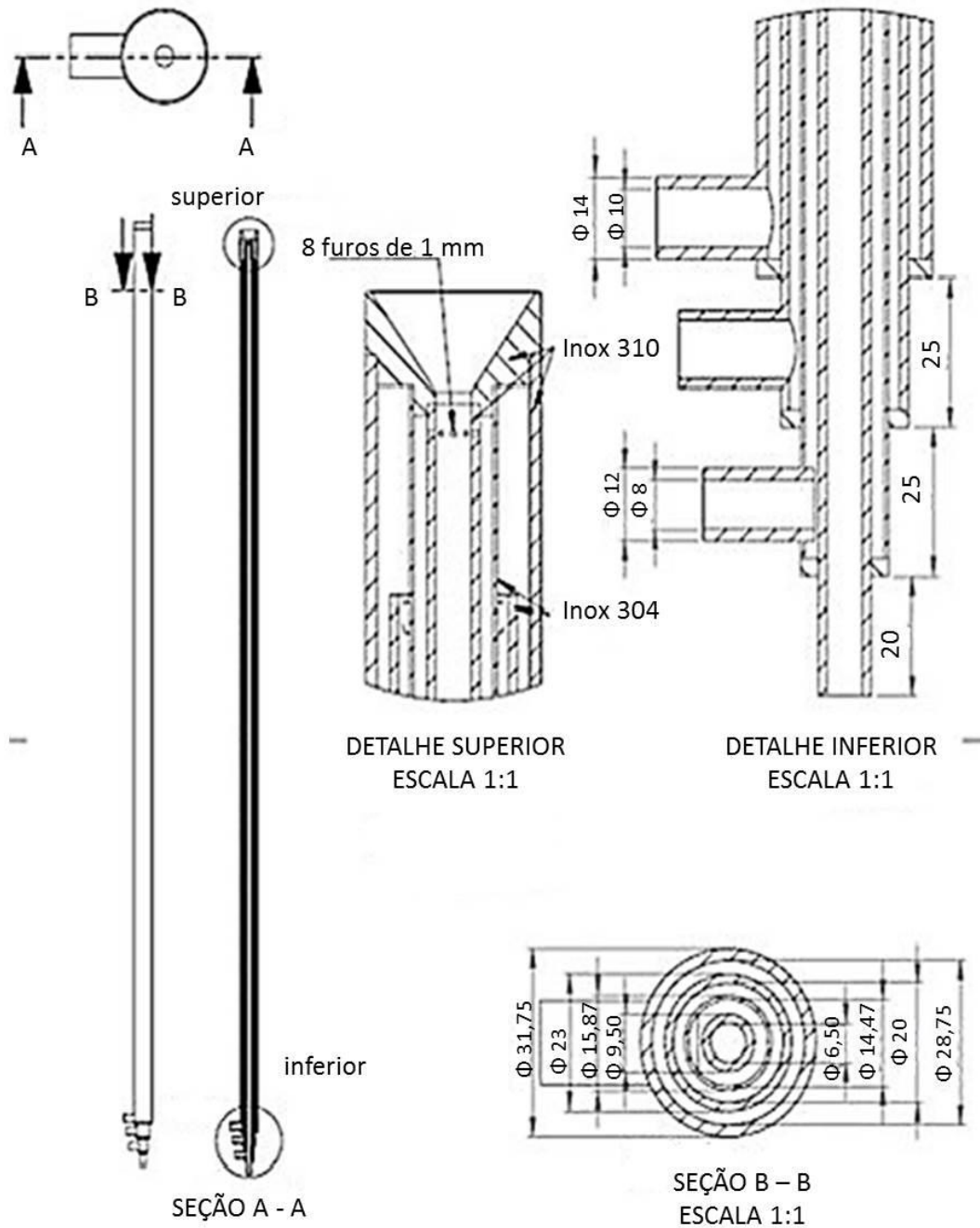


Figura 3.7 - Sonda de coleta do char.

É arrefecida por dois sistemas: a água, que circula no duto mais externo, e a nitrogênio, que ascende pelo segundo duto mais interno, e é introduzido no duto central através de oito pequenos furos, sendo então misturado ao gás de arraste. O nitrogênio é utilizado para cessar a combustão do char no momento em que este entra na sonda. Assim, na saída da sonda há massa de *char*, gases da combustão da amostra, ar representando gás de

arraste e nitrogênio adicionado. O sistema de funcionamento da sonda é representado pela Figura 3.8.

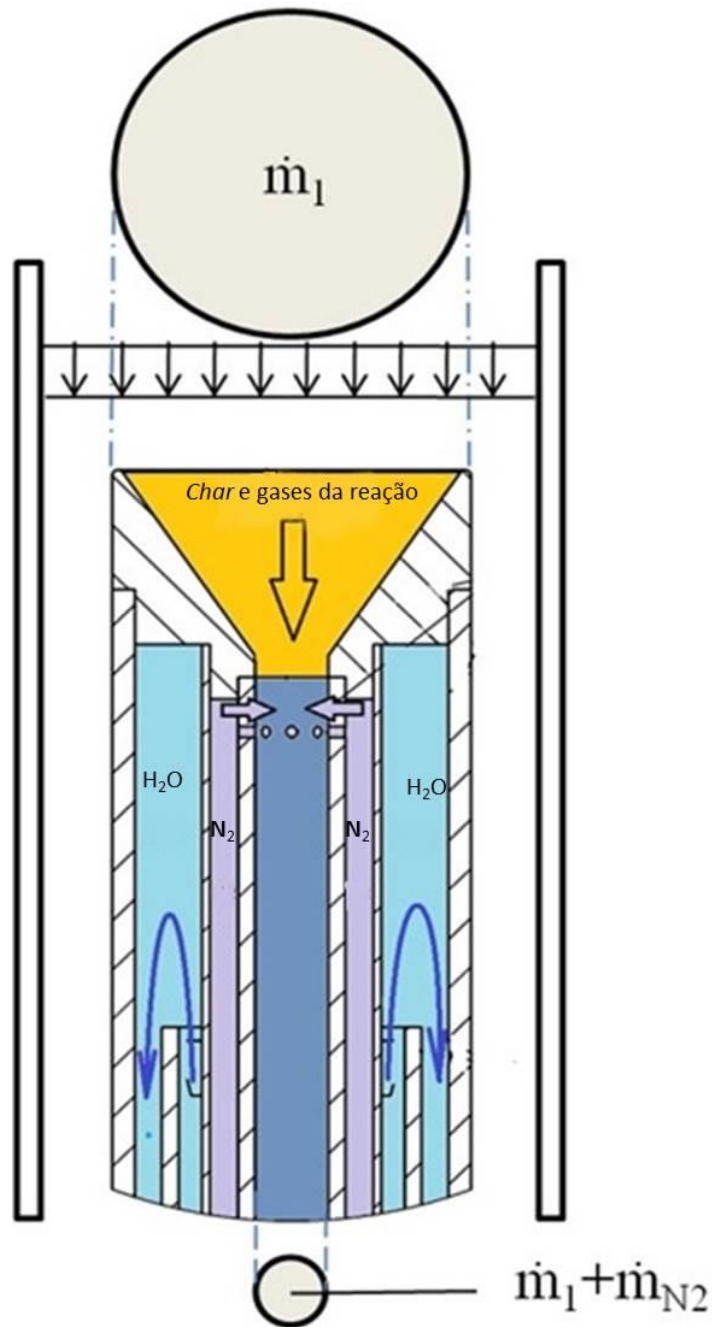


Figura 3.8 - Transporte de fluidos existentes na sonda. \dot{m}_1 representa a vazão mássica do combustível sólido e gases e \dot{m}_{N_2} representa a vazão de nitrogênio. Os círculos representam a seção transversal dos dutos.

Ao longo do comprimento interno útil total do forno, de 1340 mm, foram demarcados seis pontos para coleta de *char*, sendo o ponto zero (mais alto) situado 1060 mm acima do

plano de saída do DTF, que corresponde a uma distância de 280 mm abaixo do plano de injeção do carvão. Sendo assim, a divisão do comprimento do forno é descrita pela Figura 3.9.

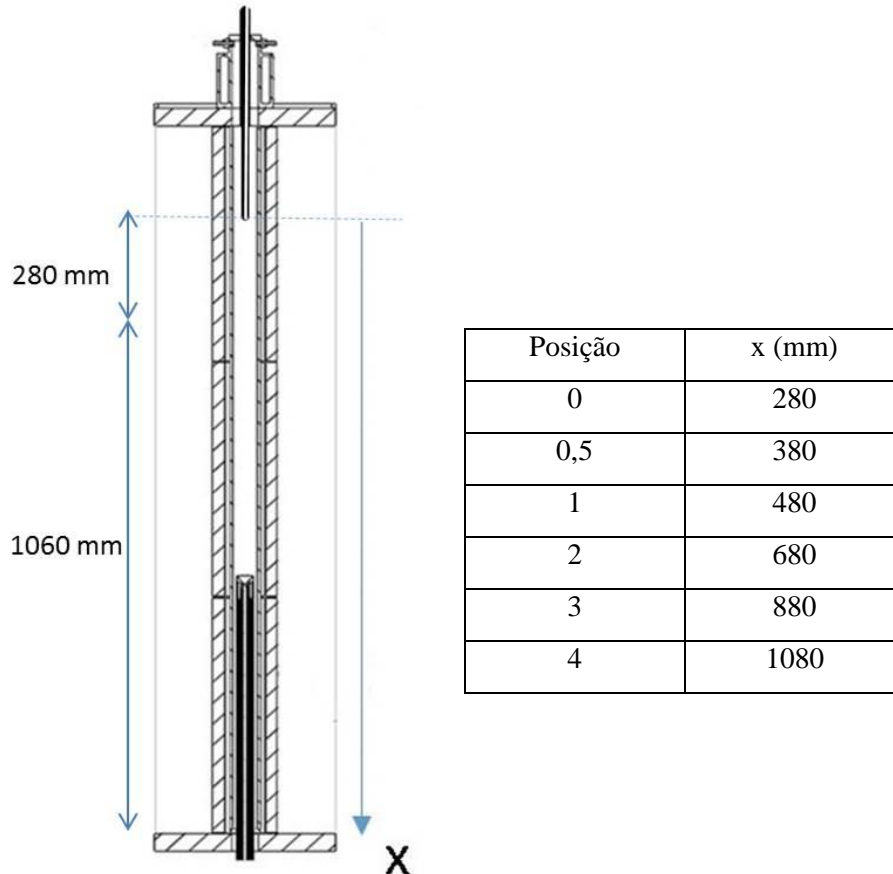


Figura 3.9 - Divisão dos pontos de coleta de char, considerando queimador.

A sonda é posicionada no ponto de coleta do *char*, antes de se iniciar a alimentação do dosador de partículas. Um suporte, fixado ao forno garante o manuseio da sonda com facilidade. Antes de suspendê-la até o ponto de coleta, ela é centralizada à câmara de combustão.

Na saída da sonda, um filtro é instalado por meio de mangueiras à saída de sonda e a uma bomba de vácuo. É utilizado para recolher as partículas, enquanto os gases são direcionados a um analisador de gases.

3.4 Análise de combustão

Para analisar a combustão das partículas foram selecionadas três análises distintas: de temperatura, de *burnout* e de emissão de gases, descritas nos próximos sub-itens.

3.4.1 Curva de temperatura do DTF

A temperatura nas paredes do DTF é medida no ponto médio de cada parte, forno 1 (superior), forno 2 (centro) e forno 3 (inferior), equipados de três termopares tipo K em cada altura, distribuídos de forma equivalente na circunferência do forno. Cada forno contém um controlador de temperatura, que mantém a mesma em 1100° C, temperatura de trabalho dos experimentos. Um quadro acoplado ao forno mostra a temperatura em tempo real.

No interior do forno um termopar tipo R, acoplado a uma sonda sem resfriamento, mede a temperatura ao longo do comprimento do DTF. Para cada altura em que a temperatura é avaliada, medições são feitas em intervalos de tempo pré-programadas através de um sistema de aquisição de dados HP *Agilent* 34970^a, permitindo a obtenção de um perfil de temperatura média ao longo do forno. A sonda é mais fina e sem passagem interna de *char*. Tem 1390 mm de comprimento total na cerâmica e atinge 1215 mm de comprimento dentro do DTF. Serve para guiar o termopar e mantê-lo fixo no ponto de medição. A Figura 3.10 demonstra a sonda com o termopar.

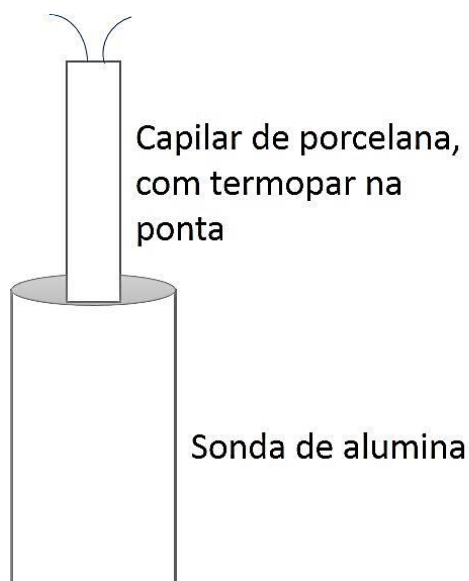


Figura 3.10 - Sonda de temperatura.

Para referência, duas medições foram realizadas, sem combustão. A primeira ocorreu sem injeção de ar, e a segunda com injeção. Também foram executadas três corridas de medição com o DTF operando, uma correspondente a cada tipo de combustível (carvão brasileiro, carvão colombiano e carvão vegetal).

3.4.2 Análise de *burnout*

A reatividade do *char* é medida através da determinação do *burnout*. É realizada a combustão da amostra no forno DTF, mantendo-se a temperatura das paredes controlada em 1100° C. O dosador de partículas as fornece à vazão de ar de 22 L/s. O volume adicionado no dosador em carvão ou biomassa é o mesmo.

A determinação do *burnout* é feita através da Equação 3.7.

$$\text{Burnout} = 1 - \left(\frac{Cz_{bs}}{1 - Cz_{bs}} \right) * \left(\frac{1 - Cz_{char}}{Cz_{char}} \right) \quad (3.7)$$

onde Cz_{bs} é o teor de cinzas da amostra (%), em base seca, e Cz_{char} compreende as cinzas determinadas pelo experimento, ou seja, as cinzas do *char* recolhido pela sonda (%). Cz_{char} é determinado pela Equação 3.8.

$$Cz_{char} = \left(\frac{Mt_{mufla} - (Mcap + Mfiltro)}{Mt_{estufa} - (Mcap + Mfiltro)} \right) * 100 \quad (3.8)$$

onde Cz_{char} é o teor de cinzas do *char* do experimento (%), Mt_{estufa} é a massa da cápsula de evaporação com o *char* (g), depois de passar pela estufa, $Mcap$ é a massa da cápsula (g), pesada depois de retirada a umidade em estufa, $Mfiltro$ é a massa do filtro (g), pesada depois de retirada a umidade em estufa, e Mt_{mufla} é a massa da cinza do *char* (g), depois da passagem por forno mufla.

A cápsula de evaporação é um cadinho de porcelana de bocal largo e fundo arredondado, ideal para coletar e queimar a amostra de *char* sem que se perca amostra no transporte do filtro para a cápsula. Uma imagem pode ser vista na Figura 3.11.



Figura 3.11 - Cápsula de evaporação.

3.4.3 Análise de emissão de gases

Os gases de combustão são analisados por um analisador portátil KANE 940, que faz uma análise de O_2 , CO , NO e SO_2 . É constituído por uma sonda que succiona os gases até o analisador. A precisão da medida é especificada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Precisão do analisador de gases.

Parâmetro	Resolução	Precisão	Faixa
Oxigênio	0,1%	$\pm 0,2\%$	0 – 21%
Monóxido de carbono (padrão: H compensado)	1 ppm	$\pm 20 \text{ ppm} < 400 \text{ ppm}$ $\pm 5\% < 5000 \text{ ppm}$ $\pm 10\% > 5000 \text{ ppm}$	0 – 10.000 ppm
Óxido nítrico (padrão)	1 ppm	$\pm 5 \text{ ppm} < 100 \text{ ppm}$ $\pm 5\% > 100 \text{ ppm}$	0 – 5000 ppm
Dióxido de enxofre	1 ppm	$\pm 5 \text{ ppm} < 100 \text{ ppm}$ $\pm 5\% > 100 \text{ ppm}$	0 – 5000 ppm

4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados do trabalho. Inicialmente, são apresentados os dados obtidos na caracterização dos carvões estudados. Em seguida, os resultados dos testes em DTF são considerados.

4.1 Caracterização da amostra

A caracterização das amostras foi realizada conforme descrito na metodologia, a fim de se obter a composição imediata, a composição elementar, o poder calorífico e a composição petrográfica, além da fusibilidade e da composição das cinzas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Caracterização dos carvões. Na tabela bs significa base seca, livre de umidade, HVB-C significa carvão betuminoso volátil tipo C, Rr é a refletância da vitrinita, V é teor de vitrinita, L é teor de liptinita, I é o teor de inertinita, lmm significa livre de matéria mineral.

Análise Imediata (>250µm)	Parâmetros, Unidades	Carvão Brasileiro	Carvão Colombiano	Carvão Vegetal
	Umidade, %	5,28	7,37	10,23
	Cinzas, % bs	33,73	9,89	16,84
	Matéria Volátil, % bs	27,80	37,75	26,63
	Matéria Volátil, % bs - isento de cinzas	42,61	42,78	35,39
	Carbono Fixo, % bs	38,47	52,36	56,53
Análise	C, % bs	50,80	69,77	64,13
Elementar	H, % bs	3,77	5,03	2,40
(>250µm)	N, % bs	0,93	1,49	1,23
	S, % bs	0,91	0,64	0,20
	O*, % bs	9,86	13,19	15,20
Poder Calorífico (>250µm)	PCS, (MJ/kg) bs	20,6	28,2	23,7
	Rr, %	0,487	0,499	-
Análise	<i>Rank</i>	HVB-C	HVB-C	-
Petrográfica	V, % lmm	67,5	76,1	-
	L, % lmm	14,4	3,5	-
(<1mm)	I, % lmm	18,4	20,4	-

Pela Tabela 4.1 nota-se que, comparando os carvões minerais do estudo, o carvão colombiano, tem mais carbono fixo e menos cinzas que o brasileiro. Em base seca e livre de cinzas o carvão brasileiro teria uma porcentagem de carbono fixo levemente superior àquela do carvão colombiano (57,38% e 53,32% respectivamente). O carvão vegetal tem maior valor de carbono fixo (64,61% em base seca e livre de cinzas), tem menos cinzas que o carvão brasileiro e mais que o carvão colombiano e menos matéria volátil que os demais. O poder calorífico do carvão colombiano é superior, seguido pelo carvão vegetal e por fim pelo carvão brasileiro.

O carvão colombiano tem mais carbono fixo, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio que o carvão brasileiro, e menos enxofre, o que é uma vantagem em relação a impactos ambientais.

A biomassa se assemelha ao carvão colombiano em quantidade de carbono fixo e nitrogênio, mas tem menos hidrogênio e enxofre e mais oxigênio que ambos os carvões minerais.

Analisando o teor de matéria volátil em base seca isento de cinzas, os valores que representam o carvão brasileiro e o carvão colombiano podem ser considerados iguais (42,61% e 42,78%, respectivamente), e o teor de matéria volátil do carvão vegetal continua sendo inferior ao teor dos carvões minerais.

Sobre a análise petrográfica, observa-se que o carvão colombiano contém mais vitrinita e inertinita que o carvão brasileiro, porém, bem menos liptinita (3,5% para 14,4%). Ambos os carvões, brasileiro e colombiano, são carvões sub-betuminosos alto volátil com mesmo poder refletor da vitrinita.

Tabela 4.2 - Caracterização das cinzas. Na tabela DT é temperatura de deformação, ST é temperatura de esfera, HT é temperatura de semi-esfera, e FT é temperatura de fluidez.

Constituintes das Cinzas	Parâmetros, Unidades	Carvão Brasileiro	Carvão Colombiano	Carvão Vegetal
	SiO ₂ , %	60,43	59,7	48,82
	Al ₂ O ₃ , %	25,49	19,8	7,77
	Fe ₂ O ₃ , %	3,15	7,30	4,88
	MnO, %	0,02	0,04	0,23
	MgO, %	0,45	1,37	2,99
	CaO, %	2,58	1,97	17,4
	Na ₂ O, %	n.d.	0,17	0,17
	K ₂ O, %	1,47	2,01	4,81
	TiO ₂ , %	1,24	0,96	0,71
	P ₂ O ₅ , %	0,06	0,1	0,94
	SO ₄ , %	2,31	2,99	2,4
Fusibilidade das Cinzas (<1mm)	DT, °C	1480	1340	1210
	ST, °C	>1500	1400	1216
	HT, °C	>1500	1420	1219
	FT, °C	>1500	1460	1237

Sobre a análise de cinzas, como era de se esperar a composição do carvão vegetal difere um pouco da composição do carvão mineral, entre o carvão brasileiro e o colombiano

não há diferença significativa na composição das cinzas. Elas são constituídas basicamente por sílica (dióxido de silício) e alumina (óxido de alumínio).

É importante comentar que o carvão vegetal utilizado é constituído por moinha, um resíduo de carvão com muitos contaminantes, e estes contaminantes também atuam na quantidade de cinzas resultantes da amostra deste carvão.

Como neste trabalho a granulometria utilizada para fins de determinação de reatividade e combustibilidade em forno DTF é compreendida entre 200 e 400 mesh, também foi elaborada análise imediata para as amostras nesta granulometria. A Tabela 4.3 apresenta os valores desta análise.

Tabela 4.3 - Análise imediata para granulometria de 75 a 36 μm .

Análise Imediata (75 – 36 μm)	Parâmetros, Unidades	Carvão Brasileiro	Carvão Colombiano	Carvão Vegetal
	Umidade, %	6,03	8,02	6,07
	Cinzas, % bs	26,55	6,82	21,55
	Matéria Volátil, % bs	31,30	39,86	27,76
	Carbono Fixo, % bs	42,15	53,32	50,69

Comparando os resultados da análise imediata nas diferentes granulometrias, se nota que na análise de cinzas do carvão vegetal foi obtido um valor superior na granulometria mais fina, pois ocorre a homogeneização dos contaminantes com a amostra. Entre 75 – 36 μm o carvão vegetal contém mais umidade que os carvões minerais, porque nessa granulometria inferior ele absorveu mais umidade. O processo de moer e peneirar altera as proporções da amostra, porém, ainda as mantêm dentro de uma faixa provável.

Da composição das cinzas também se pode dizer que o carvão brasileiro, o carvão colombiano e o carvão vegetal têm diferentes composições químicas, uma vez que a análise dos constituintes das cinzas resultou em valores diferentes de constituintes nas três amostras.

4.2 Calibração do dosador de partículas

Para determinar o tempo necessário para estabilização do DTF, antes da execução dos experimentos foram realizados testes para determinação da curva de vazão de combustível e da evolução da temperatura no DTF.

Cada teste consistiu em realizar bateladas de cinco minutos de funcionamento, em que carvão era recolhido sobre um filtro de papel, mantendo-se o aquecimento do DTF desligado. Após cinco minutos, o dosador era desligado, o filtro era trocado, e o equipamento era religado, sendo a injeção de ar comprimido acionada vagarosamente, até atingir a vazão de operação, para evitar que a súbita variação de vazão de ar implicasse carregamentos de uma quantidade indevida de carvão para o DTF. Essas paradas duravam tipicamente de um a dois minutos, para evitar a sedimentação do carvão em tubo de vidro do dessecador.

O filtro e a placa de Petry utilizados no teste eram pesados previamente, e depois de recolher o carvão eram pesados novamente. A vazão mássica foi calculada a partir dos dados da massa de carvão coletada e o tempo cronometrado.

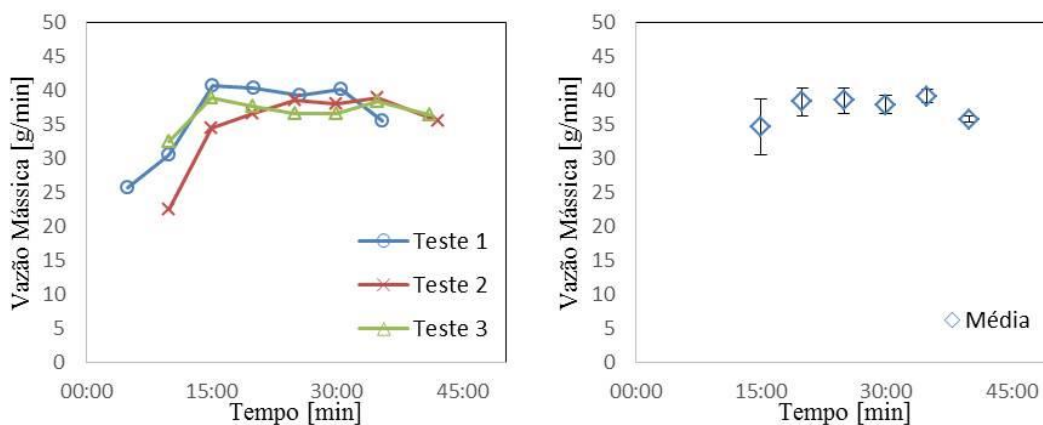


Figura 4.1 - O primeiro gráfico apresenta curvas comparativas de vazão mássica (g/min) no tempo (min) dos três testes de estabilidade do dosador de partículas, para o carvão brasileiro. O segundo gráfico representa o desvio padrão ponto a ponto da média dos pontos.

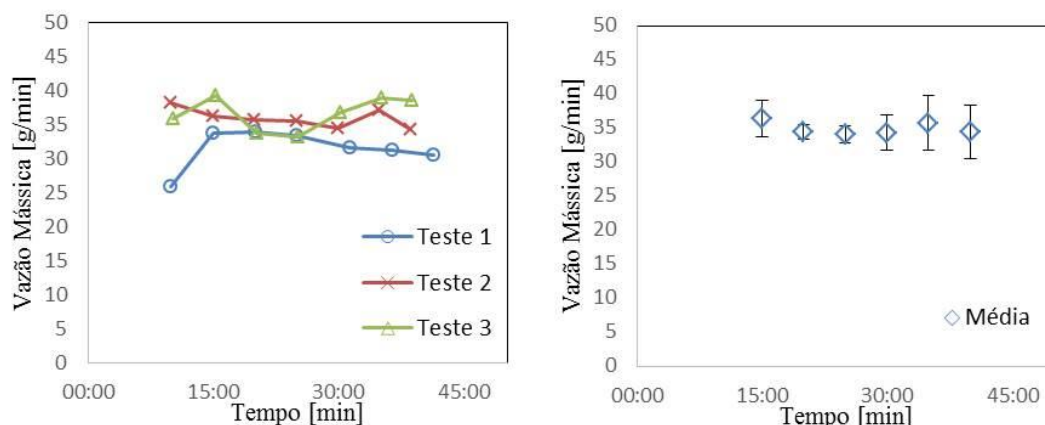


Figura 4.2 - Curvas comparativas de vazão mássica no tempo dos três testes de estabilidade do dosador, para o carvão colombiano. Desvio padrão dos pontos e média dos pontos.

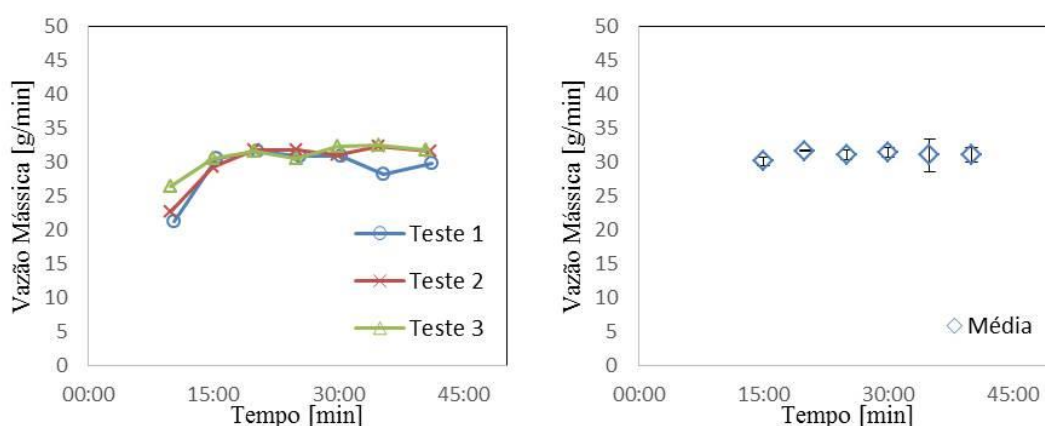


Figura 4.3 - Curvas comparativas de vazão mássica no tempo dos três testes de estabilidade do dosador, para o carvão vegetal. Desvio padrão dos pontos e média dos pontos.

Nas figuras Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3 são apresentadas as curvas de evolução da vazão de carvão no DTF para o carvão brasileiro, o carvão colombiano e o carvão vegetal, respectivamente. A vazão indicada a cada instante considera a soma das massas de carvão coletada em todas as bateladas realizadas até aquele instante.

Do lado esquerdo de cada figura são apresentados os resultados dos três testes realizados com cada combustível. Do lado direito são apresentados o valor médio da vazão nos três testes, além do desvio padrão.

Pode-se verificar nas três figuras que o comportamento do dosador de partículas é semelhante independente do carvão utilizado na alimentação. A alimentação estabiliza tipicamente após quinze minutos da partida do sistema de alimentação. Foi obtida a uma taxa

mássica média de 35,5 g/h de carvão colombiano, 38 g/h de carvão brasileiro e 31 g/h de carvão vegetal, para a vazão de ar de 22 L/s. O dosador se mostra razoavelmente estável.

4.3 Determinação do perfil de temperatura do DTF

Para caracterizar as condições de operação do DTF foram realizados testes para determinar o perfil de temperatura do forno. Os testes consistiram na medição da temperatura ao longo do eixo central do forno, utilizando a sonda de temperatura descrita na seção 3.4.1.

A partir de uma posição situada 175 mm abaixo do bocal superior do DTF foram realizadas medidas, a cada 50 mm, até a posição situada a 1325 mm abaixo do bocal superior. A temperatura medida em cada posição é a média de 50 leituras realizadas pelo sistema de aquisição de dados durante o intervalo de 200 ms.

Inicialmente foram realizados dois testes, um com forno operando sem escoamento de ar e outro com jato de ar comprimido de 1300 NL/h, mesma vazão utilizada nos experimentos com combustão. A Figura 4.4 mostra esses resultados.

A alumina sofre dilatação térmica, podendo acumular erros associados à medidas não concêntricas da sonda em relação às paredes do forno. O coeficiente de expansão térmica da alumina, de 25 a 1000 °C é de $80 \text{ E}7$ a $83 \text{ E}7 \text{ K}^{-1}$ [Marino & Boschi, 1998].

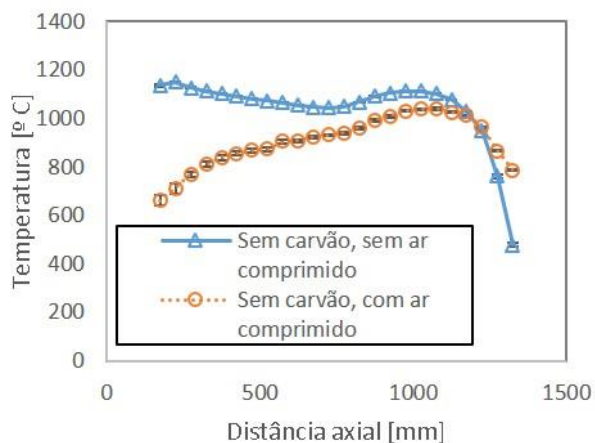


Figura 4.4 - Perfil de temperatura do forno, sem a injeção de carvão, com e sem injeção de ar comprimido, na vazão utilizada no dosador para adicionar partículas ao DTF. Desvio padrão demonstrado na figura.

Verifica-se que a temperatura do forno pode ser considerada uniforme quando não há escoamento de ar no DTF. Os pontos de temperatura mais alta correspondem a posições em que estão instaladas as resistências elétricas. A temperatura do forno diminui significativamente próximo a saída do escoamento, devido à perda de calor. Verifica-se também que o escoamento de ar altera a distribuição de temperatura, reduzindo o comprimento da região de temperatura uniforme.

Testes foram então realizados com combustão dos dois carvões minerais e do carvão vegetal. Os resultados são apresentados na Figura 4.5, em que se pode verificar que a combustão ocorre de forma semelhante, independente do combustível. A temperatura na combustão permaneceu entre as curvas de temperatura sem combustão, conforme esperado.

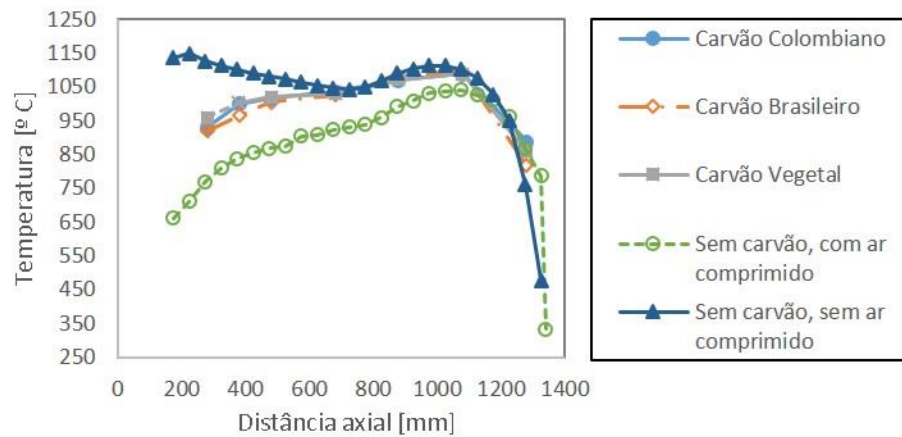


Figura 4.5 - Perfis de temperatura sobrepostos dos carvões brasileiro, colombiano e carvão mineral com perfis do forno com e sem ar comprimido na extensão do DTF.

Esses resultados concordam com os apresentados por Wang, et al., 2014. Naquele trabalho, o rápido aumento da temperatura inicial é explicado pela ocorrência da combustão da matéria volátil.

4.4 Reatividade ao oxigênio em atmosfera de combustão

A reatividade do carvão em condições de combustão, é avaliada através do *burnout*, quanto maior o *burnout*, maior a reatividade ao oxigênio do carvão ou da biomassa. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.6.

Tabela 4.4 - Resultados médios de *burnout* do DTF para os combustíveis estudados. Cada dado é a média de no mínimo duas medições realizadas.

Localização (mm)	Carvão Brasileiro	Carvão colombiano	Carvão Vegetal
280	53,90	51,92	42,01
380	67,27	79,12	62,81
480	79,03	91,94	81,45
680	87,70	98,21	90,37
880	95,58	-	94,54
1080	96,98	-	96,03

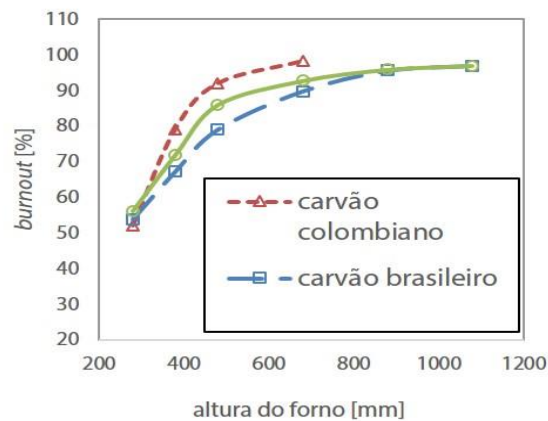


Figura 4.6 - Curva de *burnout* das espécies, sendo CB carvão brasileiro, CC carvão colombiano e CV carvão vegetal.

Depois da primeira metade do forno o *burnout* é praticamente completo (próximo de 100%) para todos os carvões. Isto acontece porque a temperatura é suficientemente alta e o tempo de residência é suficientemente longo para que todos os voláteis sejam liberados e praticamente todo o carbono seja consumido.

Para o carvão colombiano pode-se notar que a maior parte da combustão acontece na primeira metade do DTF (localizado a menos de 500 mm do ponto de injeção de carvão). Para os demais a combustão se estende por todo o forno. Na Figura 4.6 pode-se notar que além da

reatividade menor que o carvão colombiano, a diferença de *burnout* do carvão vegetal e do carvão brasileiro é pequena, o que não era esperado. O carvão vegetal obteve um burnout abaixo do esperado.

A reatividade da biomassa, segundo Pohlmann, 2014, deveria ser superior à reatividade do carvão brasileiro, por causa da estrutura celular da biomassa. No entanto tal fato não foi observado nesse trabalho. Uma possível explicação para tal efeito pode ser o maior teor de umidade nas partículas de carvão vegetal, o que acarretaria em maior tempo de ignição, retardando o início da combustão e deslocando a curva de *burnout* para a direita.

Em estudos anteriores, Machado, et al., 2010 constataram, em TGA, que a biomassa apresenta maior reatividade que o carvão brasileiro. Além disso, encontraram uma maior reatividade do carvão brasileiro, resultado que os próprios autores destacaram, tendo em consideração que esperavam que os altos teores de cinza e enxofre do carvão brasileiro resultassem numa menor reatividade.

Barbieri, et al., 2016, também a partir dos resultados obtidos em TGA, constataram igualmente a alta reatividade da biomassa em comparação a do carvão mineral.

Wang, et al., 2014, utilizando DTF, constataram a maior reatividade da biomassa em relação ao carvão mineral, que associaram ao alto teor de matéria volátil no primeiro combustível

Assim, era esperado que o carvão vegetal apresentasse maior reatividade que os dois carvões minerais, e que o carvão colombiano apresentasse maior reatividade que o carvão brasileiro, o que se confirmou.

Wang, et al., 2014, associaram à existência de partículas de diferentes tamanhos a possibilidade de redução da reatividade da biomassa, uma vez que partículas de maiores dimensões demoram mais para iniciar a combustão. No caso da biomassa utilizada neste trabalho há que se destacar novamente a possibilidade de contaminação da moinha no processo de preparação do carvão vegetal por substâncias que influenciam a combustão.

Este resultado então aponta para a necessidade de melhor caracterização da granulometria das amostras de carvão vegetal para uso em DTF, e a investigação dos efeitos dos possíveis contaminantes na composição do carvão vegetal no processo de combustão.

Considerando cada combustão separadamente, de forma a apresentar o desvio padrão dos resultados, na Figura 4.7, na Figura 4.8 e na Figura 4.9 são apresentadas as curvas de *burnout* do carvão colombiano, do carvão brasileiro e do carvão vegetal, respectivamente.

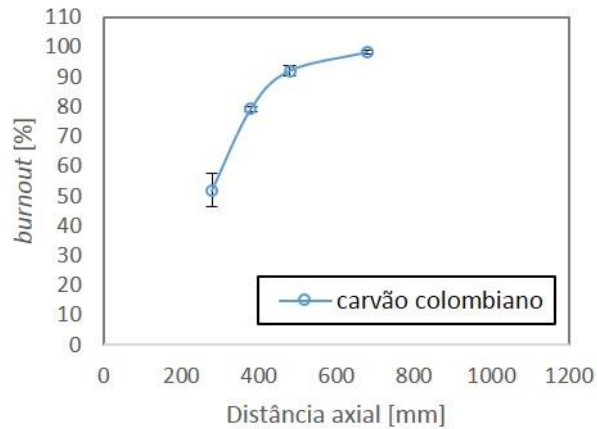


Figura 4.7 - Curva de *burnout* para o carvão colombiano, com desvio padrão dos pontos.

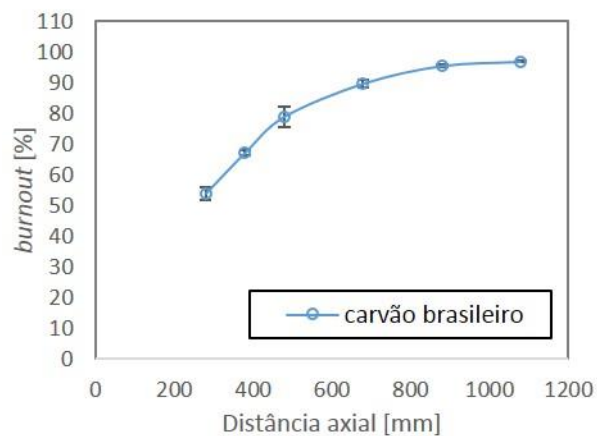


Figura 4.8 - Curva de *burnout* para o carvão brasileiro, com desvio padrão dos pontos.

Comparando os resultados dos carvões minerais, apesar do carvão brasileiro apresentar *burnout* semelhante ao carvão colombiano no primeiro ponto de medida, para maiores tempos de residência (quanto maior a distância axial) o *burnout* do carvão brasileiro foi mais baixo que o *burnout* do carvão colombiano. Isso pode acontecer porque o primeiro tem mais cinzas, que podem formar uma camada entorno do carbono fixo, fazendo com que o oxigênio tenha que difundir através da estrutura porosa dessas cinzas antes de chegar na

superfície do carbono. Essa resistência difusiva adicional reduz a taxa de reação do carvão e pode ser responsável pelo *burnout* mais baixo do carvão brasileiro. Esta hipótese requer estudo posterior.

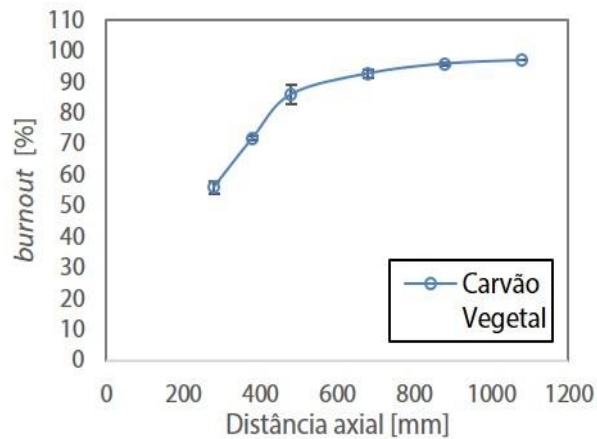


Figura 4.9 - Curva de *burnout* para carvão vegetal, com desvio padrão dos pontos.

Verifica-se nas figuras a boa repetitividade dos experimentos, caracterizada pelos baixos valores de desvio padrão.

4.5 Composição dos gases

Em cada ponto, para cada tipo de carvão, foram registradas as concentrações das espécies gasosas O₂, CO, NO e SO₂. Os dados coletados foram analisados de acordo com o critério de Chauvenet para eliminar resultados discrepantes da amostra. A concentração média das espécies e respectivos desvio padrão, corrigidos para a diluição decorrente da injeção de nitrogênio na sonda (da ordem de 2:1) é apresentada na Tabela 4.5, na Tabela 4.6 e na Tabela 4.7, que se referem aos testes com carvão brasileiro, carvão colombiano e carvão vegetal, respectivamente.

Tabela 4.5 - Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão brasileiro.

Carvão Brasileiro	O_2 [%]	Desvio padrão	CO [ppm]	Desvio padrão	NO [ppm]	Desvio padrão	SO_2 [ppm]	Desvio padrão
280 mm	17,22	4,4	286,84	126,8	19,52	10,3	64,84	34,5
380 mm	19,88	5,1	426,42	95,6	27,86	12,8	91,24	20,5
480 mm	16,82	2,3	375,66	77,6	35,54	9,5	97,54	22,7
680 mm	18,28	1,9	94,48	34,9	59,48	16,4	104,38	28,2
880 mm	17,80	2,9	14,92	4,8	70,44	12,9	114,00	25,4
1080 mm	18,46	1,9	11,16	2,0	63,36	13,8	109,74	24,6

Tabela 4.6 - Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão colombiano.

Carvão Colombiano	O_2 [%]	Desvio padrão	CO [ppm]	Desvio padrão	NO [ppm]	Desvio padrão	SO_2 [ppm]	Desvio padrão
280 mm	18,26	4,7	547,04	222,8	61,80	36,1	51,40	26,0
380 mm	16,36	3,1	540,05	101,3	119,96	42,2	68,54	15,0
480 mm	19,76	2,3	246,12	83,6	148,84	83,6	64,06	33,6
680 mm	20,02	2,7	18,20	7,6	158,86	31,8	58,24	15,2
880 mm	-	-	-	-	-	-	-	-
1080 mm	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.7 - Concentração média das espécies monitoradas em função da posição, com carvão vegetal.

Carvão Vegetal	O_2 [%]	Desvio padrão	CO [ppm]	Desvio padrão	NO [ppm]	Desvio padrão	SO_2 [ppm]	Desvio padrão
280 mm	18,0	2,9	1546,9	390,8	87,3	26,8	62,0	15,1
380 mm	21,1	277,4	1314,3	277,4	104,9	25,7	55,5	13,9
480 mm	17,9	2,4	1396,5	257,8	143,0	34,7	58,5	8,5
680 mm	17,8	2,0	203,2	90,2	160,6	50,7	8,4	3,7
880 mm	18,1	5,2	31,2	11,2	168,4	67,9	0,0	0,0
1080 mm	16,3	2,2	8,6	29,0	133,7	29,0	0,0	0,0

Esses resultados são aglutinados na Figura 4.10, que apresenta a evolução de cada espécie ao longo do DTF nos testes com os três combustíveis.

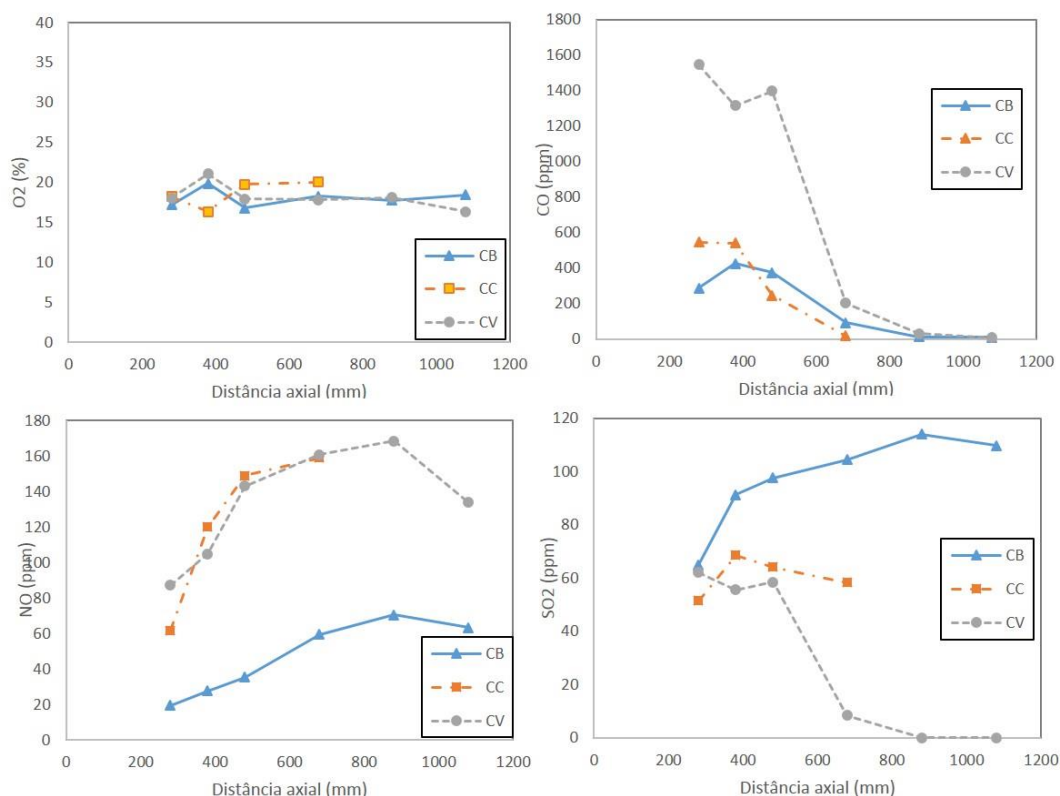


Figura 4.10 - Comparação entre as medidas dos componentes gasosos para cada amostra de carvão, em ppm ou porcentagem por altura do forno (distância axial).

Nota-se que a concentração de oxigênio é praticamente constante ao longo do DTF em todos os testes, independente do combustível. Isso ocorre devido ao elevado excesso de ar nos experimentos. O que é confirmado pelo fato de que a concentração não varia a partir de 480 mm (em que o *burnout* do carvão colombiano é 100%) mesmo nos testes com carvão brasileiro e carvão vegetal, cujo *burnout* de 100% só foi atingido além dessa distância.

Sobre o monóxido de carbono (CO), verifica-se que a concentração é alta no início do processo e diminui ao longo do forno, sendo mínimo próximo a saída. O carvão vegetal libera mais CO que os carvões minerais no início da combustão, o que pode estar relacionado à maior reatividade do carvão vegetal.

Pelo mecanismo térmico a formação de monóxido de nitrogênio (NO) tende a ser pequena nas condições do experimento, dadas as baixas temperaturas do ambiente. Assim, espera-se um domínio do NO formado pelo mecanismo do combustível, isto é, relacionado ao nitrogênio presente na composição da amostra. A emissão de NO foi mais alta na combustão

do carvão colombiano e do carvão vegetal, como esperado, porque estes apresentam mais nitrogênio em sua estrutura. No ambiente o monóxido de nitrogênio pode levar à formação de *smog* fotoquímico e a chuvas ácidas.

As emissões de dióxido de enxofre (SO₂) também foram proporcionais ao teor de enxofre nos carvões, o carvão brasileiro apresentou as maiores concentrações, seguido pelo carvão colombiano e por último, o carvão vegetal. O dióxido de enxofre na atmosfera pode causar agravamento de doenças respiratórias na população, além de misturado à água na atmosfera causar chuva ácida.

Wang, et al., 2014, constataram que a liberação dos gases da combustão é função do *burnout*, e acontece à mesma taxa de liberação do combustível no DTF, o que também pode ser visto neste trabalho. Nitrogênio se concentra no *char*, o que favoreceu a formação de NO_x, porém, se este trabalho obtivesse resultados semelhantes ao artigo, os carvões minerais deveriam ter liberado mais nitrogênio do que o carvão vegetal, com maior formação de NO_x, e mais carbono, com maior formação de CO, o que não aconteceu neste trabalho.

5 CONCLUSÃO

5.1 Revisão do trabalho

Nesta dissertação são apresentados os resultados do estudo de reatividade de dois carvões minerais e um carvão vegetal, em atmosfera de combustão, realizado no Laboratório de Combustão da UFRGS. Os experimentos foram conduzidos em um forno de queda livre (DTF – *Drop Tube Furnace*), um equipamento capaz de reproduzir em escala laboratorial as condições (taxa de aquecimento e temperatura) presentes em fornalhas industriais que operam com combustíveis sólidos.

A dissertação descreve a metodologia de medição do *burnout* e a construção do DTF, além dos princípios de funcionamento e das condições de operação dos principais acessórios, nomeadamente, o dosador de partículas e as sondas de coleta de *char* e medição de temperatura do forno.

Testes foram conduzidos no DTF para determinar a taxa de conversão de dois carvões minerais, um colombiano e outro brasileiro, e uma biomassa, carvão vegetal. A comparação do comportamento da combustão dos carvões minerais foi feita com o intuito de verificar a influência do alto teor de cinzas característico do carvão nacional. A análise de *burnout* do carvão vegetal foi realizada com o intuito de caracterizar a reatividade desse combustível, visando a comparação futura em estudos de combustão de misturas com carvão mineral.

Embora do DTF construído no Laboratório de Combustão da UFRGS não esteja adaptado para a realização de estudos com atmosfera inerte, foi comprovada a vantagem da utilização deste tipo de equipamento experimental, na condição de estudos fundamentais de combustão dos sólidos.

5.2 Principais conclusões

Um forno de queda livre foi utilizado para avaliar a conversão (*burnout*) de dois carvões minerais (CC: carvão colombiano e CB: carvão brasileiro) e uma biomassa (CV: carvão vegetal), com o DTF operando a 1100 °C de temperatura de parede. Cálculo do *burnout* foi realizado a partir dos dados da composição do *char* em diferentes pontos ao longo do reator. Gases de combustão também foram coletados, permitindo avaliar a combustão das amostras.

Os principais resultados do trabalho são apresentados a seguir:

- A medição de temperatura no interior do forno mostrou que o DTF opera com temperatura uniforme, permitindo relacionar os dados de reatividade obtidos nos experimentos com a temperatura de operação do equipamento. Em virtude do escoamento, a manutenção dessa uniformidade é possível quando o DTF opera com combustão de partículas;
- Apesar dos carvões brasileiro e colombiano apresentarem mesmo *rank* e mesmo teor de voláteis em base seca e isenta de cinzas, o carvão colombiano apresentou maior reatividade em atmosfera de combustão do que o carvão brasileiro. Isso pode estar associado ao alto teor de cinzas deste último;

- Contrariando a expectativa existente a partir de outros estudos reportados na literatura, o carvão vegetal apresentou *burnout* inferior ao dos carvões minerais ao longo de toda a distância axial do DTF, embora o *burnout* final tenha sido semelhante ao do carvão brasileiro. Esse comportamento inesperado aponta a necessidade de estudos mais detalhados sobre a etapa de devolatilização, que precede a de combustão do resíduo carbonoso;
- A evolução das emissões de O₂, CO, NO e SO₂ ao longo do DTF apresentou discrepâncias em comparação a resultados reportados na literatura, dificultando o relacionamento dos resultados obtidos com a composição do combustível.

Na comparação da combustão dos carvões, o carvão brasileiro apresenta maior emissão de SO₂ que os outros combustíveis, o que condiz com o maior teor de enxofre em sua composição. A emissão de NO foi semelhante para o carvão colombiano e o carvão vegetal, e maior que a do carvão brasileiro, em todo o DTF, em conformidade com o maior teor de nitrogênio original do combustível no carvão colombiano e no carvão vegetal. A emissão de CO é alta no início do DTF e diminui rapidamente ao longo do forno para os três combustíveis.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

Ao longo desta dissertação foi verificada a importância de se relacionar os resultados de reatividade e de emissão à composição do combustível. Em particular, destaca-se a possibilidade da existência de poros maiores na estrutura do carvão vegetal que nas dos carvões minerais, que podem estar impregnados por grande quantidade de matéria mineral, dificultando a determinação correta do teor de cinzas e, durante a queima, a difusão dos gases na matriz carbonosa. Esses efeitos poderiam explicar a menor reatividade encontrada para o carvão vegetal em relação a outros trabalhos, reportados na literatura.

Para uma melhor avaliação desses efeitos, é sugerida a inclusão de análises da morfologia dos combustíveis e dos *chars* na metodologia de estudo da reatividade com DTF.

A análise dos gases da combustão permite apenas parcialmente relacionar as emissões com a composição química dos combustíveis, tendo em vista que é possível avaliar o que ocorre na fase gasosa em torno das partículas. Para aprimorar essa avaliação, é sugerido associar a influência da composição química do combustível na emissão dos gases, através de modelagem da combustão no DTF.

O DTF do Laboratório de Combustão mostrou-se uma importante ferramenta para caracterização para estudos da cinética de combustão de combustíveis sólidos. Para ampliar sua aplicação em estudos fundamentais é sugerido dotá-lo de capacidade de operar com atmosferas inertes, viabilizando a realização de estudos com foco em etapas específicas da combustão, como a pirólise, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (ICCP), I. C. (1963). **International handbook of coal petrology**, 2nd ed. Paris: CNRS.
- ABNT. (1983). NBR8293 (MB1893) Carvão mineral – determinação de umidade.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. (2008). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília - DF: 3ª ed., p. 63 a 73; 88 a 98.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. (2008). **BIG - Banco de Informações de Geração**. Brasília - DF.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. (2016). **BIG - Banco de Informações de Geração**. Brasília - DF.
- ASTM. (1996). D3173-87 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- ASTM. (1998). E870-82 Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels.
- ASTM. (2002). D3176-89 Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.
- ASTM. (s.d.). D4323-15 Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by Rate of Change of Reflectance.
- ASTM, A. S. (1997). **Standard methods of testing small clear specimens of timber**. Denver: *Annual book of ASTM Standards*.
- Avila, M. R., Honkanen, M., Raiko, R., & Oksanen, A. (2012). Coal char combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ conditions in a drop tube reactor: an optical study . **Industrial Combustion**, ISSN 2075-3071 .
- Ballester, J., & Jiménez, S. (2005). Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests. **Combustion and Flame**, 210–222.
- Barbieri, C. C., Osório, E., & Vilela, A. C. (2016). Combustibility and reactivity of coal blends and charcoal fines aiming use in ironmaking. **Materials Research - Scielo**, vol.19 no.3.

Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Pyrolysis and Torrefaction - Burlington. **Elsevier**.

Cereijo, G. N. (2014). **Modelagem simplificada e simulação da combustão de uma partícula de biomassa suspensa em escoamento unidimensional**. Universidade Estadual de Campinas.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. (2012). **Relatório Anual**. Brasília - DF: Ministério de Minas e Energia.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. (2015). **Modernização da produção de carvão vegetal – Subsídios para revisão do Plano Siderurgia**. Brasília - DF: Ministério de Minas e Energia.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. (2015). **Relatório Anual 2015**. Brasília - DF: Ministério de Minas e Energia.

Coelho, P., & Costa, M. (2007). **Combustão** (1 ed.). Alfragide: Orion.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. (2015). **BEN - Balanço Energético Nacional**. Rio de Janeiro - RJ.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. (2016). **BEN - Balanço Energético Nacional**. Rio de Janeiro - RJ.

Gil, M., Casal, D., Pevida, C., Pis, J., & Rubiera, F. (2010). Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion . **Bioresource Technology**, 5601–5608.

Glassmann, I., & Yetter, R. A. (2008). **Combustion**. Massachusetts: Academic Press.

ICCP. (1998). The new vitrinite classification. Em I. C. (ICCP), **ICCP System 1994: Fuel** (pp. 349-358, Vol.77, No.5). Paris.

ICCP. (2001). The new inertinite classification. Em I. C. (ICCP), **ICCP System 1994: Fuel** (pp. 459-471, Vol.80). Paris.

IEA - International Energy Agency. (2001). **World Energy Outlook**. Paris, França: OECD.

ISO. (1984a). ISO 7405/5: International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

ISO. (1984b). ISO 7404/3: International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 3: Method of determining maceral group composition.

Lunkes, M. K. (2010). **O Carvão das Camadas Superiores e Inferiores da Jazida de Candiota - RS: Uma Contribuição para sua Caracterização Química, Petrológica e Tecnológica Visando seu Potencial na Geração de Energia Elétrica.** Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Machado, J. G., Osório, E., & Vilela, A. C. (2010). Reactivity of brazilian coal, charcoal, imported coal and blends aiming to their injection into blast furnaces. **Materials Research - Scielo**, vol.13 no.3.

Marino, L. F., & Boschi, A. O. (Maio/Junho de 1998). A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte II: Efeito das Condições de Fabricação. **Cerâmica Industrial**.

Milenkova, K., Borrego, A., Alvarez, D., Xiberta, J., & Menéndez, R. (2003). Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverised fuel combustion conditions. **Fuel**, 1883–1891.

Nunes, K. G., Rech, R. L., & Marcílio, N. R. (2011). Avaliação preliminar do comportamento de char do carvão do Leão em termobalança para determinação da reatividade ao CO₂. **X Oktoberforum - PPGEQ**.

Órfão, J. J., Antunes, F. J., & Figueiredo, J. L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. **Fuel**, London, v.78, p.349-358.

Pereira, S., Martins, P., & C. M. (2016). Kinetics of poplar short rotation coppice obtained from thermogravimetric and drop tube furnace experiments. **Energy and Fuels**.

Pinheiro, P. C. (2006). **A produção de carvão vegetal: teoria e prática.** Belo Horizonte.

Pohlmann, J. G. (2014). **Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em alto-fornos**. RS – Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Sami, M., Annamalai, K., & Wooldridge, M. (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science**, 171–214.

Souza-Santos, M. (2004). **Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation, and Equipment Operation**. New York, NY.: Ed. Marcel Dekker.

Standard. (s.d.). **DIN 51719 Determination of Ash in Solid Mineral Fuels**.

Turns, S. R. (2000). **An introduction to combustion: concepts and applications** (2^a ed.). Boston, EUA: McGraw-Hill.

Wang, G. (2014). **(Co-) combustion of solid fuels: experiments and modeling**. Portugal: Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa.

Wang, G., Silva, R., Azevedo, J., Martins-Dias, S., & Costa, M. (2014). Evaluation of the combustion behaviour and ash characteristics. **Fuel**, 809–824.

Wang, G., Zander, R., & Costa, M. (2014). Oxy-fuel combustion characteristics of pulverized-coal in a drop tube furnace. **Fuel**, 452–460.

Yu, J., Lucas, J. A., & Wall, T. F. (2007b). Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and thermoproperties: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 2, p. 135-170.

Zander, R. (Maio de 2013). **Oxy-fuel combustion characteristics of pulverized-coal in a drop tube furnace**. Lisboa, Portugal: Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Zhang, L., Binner, E., Quiao, Y., & Li, C. (2010). In situ diagnostics of Victorian brown coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures in drop-tube furnace. **Fuel**, 2703–2712.

Zimmer, L. (2012). **Modelagem da combustão de carvão em um forno de queda livre**. RS – Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ANEXO I – MEMORIAL DE CÁLCULO

ANÁLISE IMEDIATA DO COMBUSTÍVEL

Massas medidas:

m_{a+c} = massa inicial do cadinho, com amostra (g);

m_c = massa do cadinho vazio (g);

m_{caq} = massa final do cadinho, com a mostra (g).

$m_{caq, méd}$ = média das massas finais do cadinho, com a mostra (g).

Análise 1: teor de umidade.

$$U = \frac{m_u}{m_{comb}} * 100$$

$$U = \frac{m_{a+c} - m_{caq, méd}}{m_{a+c} - m_c} * 100 \quad (3.1)$$

$$U = \frac{\Delta m_{amostra}}{m_{amostra, inicial}} * 100$$

Análise 2: teor de cinzas.

$$CZ = \frac{m_{cz}}{m_{comb}} * 100$$

$$CZ = \frac{m_{amostra, final}}{m_{amostra, inicial}} * 100$$

$$CZ = \frac{m_{caq} - m_c}{m_{a+c} - m_c} * 100 \quad (3.2)$$

Análise 3: teor de matéria volátil.

$$MV = \frac{m_{mv}}{m_{comb}} * 100$$

$$MV = \frac{m_{MV}}{m_{amostra, inicial}} * 100$$

Sendo:

$$m_{caq} = m_{cfx} + m_{cz} + m_c$$

$$m_{a+c} = m_c + m_{cfx} + m_{cz} + m_u + m_{MV}$$

$$MV = \frac{m_{a+c} - m_{caq} - m_u}{m_{a+c} - m_c} * 100$$

$$MV = \left[\left(\frac{m_{a+c} - m_{caq}}{m_{a+c} - m_c} \right) - \frac{U}{100} \right] * 100$$

$$MV = \left(\frac{m_{a+c} - m_{caq}}{m_{a+c} - m_c} \right) * 100 - U \quad (3.4)$$

O balanço de massa fornece o carbono fixo em base úmida ($m_{cfx,bu}$):

$$C_{fixo,bu} = 100 - MV - Cz - U$$

$$C_{fixo,bu} = \frac{m_{amostra\ inicial} - m_{MV} - m_{Cz} - m_U}{m_{amostra\ inicial}} * 100$$

Correção para base seca:

$$Cz_{,bs} = \frac{m_{cz}}{m_{amostra\ seca}} * 100$$

$$Cz_{,bs} = \frac{\frac{Cz}{100} * m_{amostra\ inicial}}{m_{amostra\ inicial} * \left(100 - \frac{U}{100} \right)} * 100$$

$$Cz_{,bs} = \frac{Cz}{100 - U} * 100 \quad (3.3)$$

$$MV = \left(\frac{m_{MV}}{m_{amostra\ seca}} \right) * 100$$

$$MV = \frac{\frac{MV}{100} * m_{amostra\ inicial}}{m_{amostra\ inicial} * \left(100 - \frac{U}{100} \right)} * 100$$

$$MV = \frac{100 * MV}{100 - U} \quad (3.5)$$

$$C_{fx,bs} = \left(\frac{m_{cfx}}{m_{amostra\ seca}} \right) * 100$$

$$C_{fx,bs} = \frac{m_{amostra\ seca} - m_{MV} - m_{Cz}}{m_{amostra\ inicial} * \left(100 - \frac{U}{100} \right)} * 100$$

$$C_{fx,bs} = 100 - MV_{bs} - Cz_{bs} \quad (3.6)$$

ANÁLISE DO MATERIAL RECOLHIDO DO DTF

Massas medidas:

m_{filtro} = massa do filtro (g);

m_{cap} = massa da cápsula de evaporação (g);

$m_{t,\text{estufa}}$ = massa de amostra, cápsula e filtro, após estufa (cinzas + carbono não queimado);

$m_{t,\text{mufla}}$ = massa de cápsula, filtro e cinzas, após mufla (apenas cinzas).

$$C_{fx,char} = \frac{m_{\text{cinzas char}}}{m_{\text{char da estufa}}} * 100$$

$$C_{fx,char} = \frac{m_{t,\text{mufla}} - (m_{\text{cap}} + m_{\text{filtro}})}{m_{t,\text{estufa}} - (m_{\text{cap}} + m_{\text{filtro}})} * 100 \quad (3.8)$$

DEFINIÇÃO DE *BURNOUT*:

$$BURNOUT = \frac{MASSA DE MATÉRIA COMBUSTÍVEL QUE REAGIU}{MASSA DE MATÉRIA COMBUSTÍVEL ALIMENTADA NO DTF}$$

$$BURNOUT = 1 - \frac{MASSA DE CARBONO NO RESÍDUO COLETADO NO DTF}{MASSA DE CARBONO E MATÉRIA VOLÁTIL ALIMENTADA NO DTF}$$

$$BURNOUT = 1 - \frac{y_{c,char} * \dot{m}_{char}}{(y_{c,fx} + y_{mv}) * \dot{m}_{carvão}} \quad (A)$$

Admitindo-se que as cinzas do carvão (ou biomassa) não reagem no DTF, a vazão de cinzas alimentada ao forno é igual a que é retirada. Assim,

$$\dot{m}_{\text{cinzas, entra no DTF}} = \dot{m}_{\text{cinzas, sai do DTF}}$$

$$y_{cz} * \dot{m}_{\text{carvão}} = y_{cz,char} * \dot{m}_{char}$$

Portanto,

$$\dot{m}_{char} / \dot{m}_{carvão} = y_{cz} / y_{cz,char} \quad (B)$$

Com a expressão (B) na expressão (A),

$$BURNOUT = 1 - \frac{1 - y_{cz,char}}{1 - y_{cz}} * \frac{y_{cz}}{y_{cz,char}}$$

Rearranjando, obtém-se a Equação 3.7:

$$BURNOUT = 1 - \frac{y_{cz,bs}}{1 - y_{cz,bs}} * \frac{1 - y_{cz,char}}{y_{cz,char}} \quad (3.7)$$