

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA MINERAL NA COMBUSTÃO DE CARVÕES EM UM  
FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Taís Hahn Hartmann

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, Dezembro 2017

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA MINERAL NA COMBUSTÃO DE CARVÕES EM UM  
FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Taís Hahn Harttman

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMOPARTE DOS  
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
**ENGENHEIRO MECÂNICO**  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Thamy Cristina Hayashi  
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Projeto Ciências Térmicas**

Orientador: Dr<sup>a</sup> Juliana Gonçalves Pohlmann (Pós-doutoranda vinculada ao PROMEC)

Comissão de Avaliação:

Avaliador 1: Volnei Borges

Avaliador 2: Isaiás Mortari Machado

Porto Alegre, 8, dezembro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial aos meus pais e irmão, por todo o suporte que recebi durante os anos de faculdade, por não deixarem nunca deixar faltar afeto.

Agradeço a minha orientadora Juliana, por todos os momentos dedicados a este trabalho, pelo empenho e esforço para que os testes fossem realizados e todos os conhecimentos passados. Agradeço imensamente aos bolsistas que estiveram comigo durante os testes, vocês foram muito importantes para que esse trabalho acontecesse. Agradeço ao Laboratório de Combustão (LC) e ao Laboratório de Siderurgia (LaSid) pela estrutura que me foi disponibilizada e a toda a equipe destes laboratórios que me ajudaram com os testes, com os problemas enfrentados durante os experimentos ou alegrando os meus dias.

Por fim gostaria de agradecer a todos os meus amigos que estiveram comigo nesse período e que contribuíram para o término deste trabalho e de mais essa etapa.

HARTTMANN, T. H. **Estudo da influência da matéria mineral na combustão de carvões em um forno de queda livre**. 2017. 26 folhas. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

## RESUMO

As grandes reservas disponíveis no mundo e o potencial de geração de energia fazem do carvão um item essencial na matriz energética do mundo. Esse combustível fóssil, no entanto, gera uma série de problemas ambientais como, por exemplo, as emissões de gases de efeito estufa, incluindo óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e particulado para atmosfera. Além disso, a matéria mineral no carvão impacta a quantidade de cinzas geradas após a combustão, taxa da reação e nos custos de manutenção com caldeiras devido a corrosão, incrustação e escória. Nesse sentido, este estudo tem como objetivo investigar a influência da matéria mineral durante a combustão de dois carvões diferentes – um carvão brasileiro e um carvão colombiano. O carvão brasileiro passou por um processo de beneficiamento, utilizando o método de afunda-flutua, que reduziu a matéria mineral deste em aproximadamente 60%, este também passou por um processo de desmineralização, utilizando o método de lavagem ácida, que reduziu a matéria mineral em aproximadamente 97%. O carvão colombiano que também foi utilizado neste estudo passou pelo processo de desmineralização que removeu cerca de 95% da matéria mineral. Os carvões, originais e tratados foram submetidos a testes em termobalança (TGA) e em forno de queda livre (DTF). Os testes de TGA mostram que para ambos carvões a remoção parcial pelo beneficiamento e quase que completa pela desmineralização da matéria mineral resultou em menores temperaturas características no perfil de combustão. O carvão brasileiro beneficiado apresentou a maior reatividade entre os carvões brasileiros e apresentou a maior conversão de massa entre todos os carvões estudados. A partir do DTF, os *burnouts* foram maiores para o carvão beneficiado, seguido do carvão original e, finalmente, do carvão desmineralizado, em ordem decrescente. Os resultados de TGA para o carvão beneficiado e os maiores *burnouts* desta amostra, além dos *burnouts* inferiores dos desmineralizados indicam que é possível que as cinzas tenham um papel catalítico da reação de combustão para ambos os carvões. Embora o TGA seja uma excelente ferramenta para comparar combustíveis, nem sempre seus resultados podem ser diretamente relacionados ao comportamento destes em condições industriais com taxas de aquecimento muito mais altas, por exemplo. Apenas os resultados do carvão brasileiro beneficiado apresentou as mesmas tendências na TGA e no DTF.

**PALAVRAS-CHAVE:** Combustão, Carvão, Matéria Mineral, Forno de Queda Livre.

HARTTMANN, T. H. **Study of the influence mineral matter on the combustion of coal in a drop tube furnace**. 2017. 26 folhas. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

## **ABSTRACT**

The large coal reserves available in the world and the potential for power generation make coal an essential item in the world's energy matrix. This fossil fuel, however, generates a number of environmental problems such as greenhouse gas emissions, including sulfur oxides (SO<sub>x</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and particulate matter to the atmosphere. In addition, the mineral matter in the coal impacts on the amount of ash generated after combustion, reaction rate and maintenance costs with boilers due to corrosion, fouling and slagging. In this sense, this study aims to investigate the influence of mineral matter during combustion of two different coals – a Brazilian and a Colombian coal. The Brazilian coal was submitted to a process of beneficiation, using float-float method, which reduced its mineral matter by approximately 60%, which also was submitted to a demineralization process, using the acid wash method, which reduced the mineral matter by approximately 97%. The Colombian coal that was also used in this study went through the process of demineralization that removed about 95% of the mineral matter. The original and treated coals underwent thermobalance (TGA) and drop tube furnace (DTG) tests. The TGA tests show that for both coals the partial removal by the beneficiation and almost complete by the demineralization of the mineral matter resulted in lower characteristic temperatures in the combustion profile. The benefited Brazilian coal the highest reactivity on Brazilian coals and presented the highest mass conversion among all the studied coals. . From the DTF tests, the burnouts were higher to benefited coal, followed by the original coal and, finally, the demineralized coal, in descending order. The TGA results for the benefited coal and the higher burnouts in the sample, besides the lower burnouts of the demineralized ones indicated that possibly the mineral matter have a catalytic role of the combustion reaction for both coals. Although the TGA is a value tool to compare fuels, their results can not always be directly related to their behavior in industrial conditions with much higher heating rates, for example. From the results obtained in this study, only the benefited Brazilian coal showed compatible results in TGA and DTF.

**KEYWORDS:** Combustion, Coal, Mineral Matter, Drop Tube Furnace.

ÍNDICE	Pág.
1. INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	1
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
3.1 O Carvão Como Fonte de Energia .....	2
3.2 Origem e Composição do Carvão .....	2
3.3 Combustão do Carvão .....	3
3.3.1 O Processo de Combustão do Carvão .....	3
3.3.2 O Char .....	5
3.3.3 Influência da Matéria Mineral na Combustão do Carvão .....	5
4 METODOLOGIA.....	6
4.1 Preparo das Amostras .....	6
4.2 Análise Imediata .....	6
4.3 Análise Elementar .....	6
4.4 Poder Calorífico .....	6
4.5 Beneficiamento do Carvão .....	6
4.6 Desmineralização do Carvão .....	7
4.7 Combustibilidade em Termobalança .....	7
4.8 Combustibilidade em Forno de Queda Livre .....	8
4.1 Fusibilidade.....	9
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
5.1 Caracterização dos Carvões .....	9
5.2 Combustibilidade dos Carvões em Termobalança .....	10
5.3 Combustibilidade dos Carvões em Forno de Queda Livre .....	12
6. CONCLUSÕES.....	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	14
Anexo I .....	16
Anexo II .....	16
Apêndice I .....	17
Apêndice II .....	18
Apêndice III .....	19

## 1. INTRODUÇÃO

O carvão da região sul é um recurso natural não renovável que representa uma significativa reserva de energia segura para o país. Majoritariamente a geração de energia elétrica no Brasil tem como fonte os recursos hídricos que, frequentemente, são insuficientes para a demanda do país, sobretudo em momentos de seca. Essa situação motiva a diversificação da matriz e o emprego de fontes mais constantes, como é o caso da geração termelétrica

Porém, a conversão eficiente de combustíveis sólidos tem forte relação com a composição do combustível. O elevado teor de matéria mineral encontrado nos carvões brasileiros, bem como o alto teor de enxofre, pode interferir na taxa de queima deste combustível e nas emissões geradas. A composição desta matéria mineral, bem como a forma com que ela está associada à matéria carbonosa podem agir de forma a catalisar as reações e intensificar a queima [Spears, 2000], mas também pode agir como uma barreira física de forma a dificultar o acesso do oxigênio à partícula e diminuir a eficiência da combustão. Além de aumentar a eficiência do processo, a queima de um combustível com baixo teor de cinzas pode minimizar danos nas caldeiras e pás de turbinas e reduzir as emissões de poluentes atmosféricos. O uso de carvão de baixa qualidade em termelétricas, indústrias de cimento, entre outras também gera poluição ambiental devido a geração de grande quantidade de poluentes sólidos e gasosos. Por isso a grande importância da remoção da matéria mineral antes da utilização do mesmo [Meshram et al. 2015]. Desta forma, a remoção da matéria mineral do pode solucionar alguns problemas como:

- Produzir carvões de alta qualidade, com alto poder calorífico e aumentar a eficiência na utilização do carvão.
- Reduzir a quantidade de cinzas volantes emitidas ao ambiente.
- Minimizar os custos de manutenção das caldeiras de usinas térmicas.
- Reduzir a necessidade de importar carvões de alta qualidade, pois o carvão brasileiro é um carvão de baixa qualidade.

Carvões ultra limpos (*ultra clean coal* – UCC) podem ser obtidos através do uso de métodos de lavagem ácida, utilizando ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico. Apesar da grande redução no teor de cinzas (os carvões apresentam teores de cinza abaixo de 1%), o uso do ácido nítrico promove a oxidação da estrutura carbonosa e pode levar ao aumento no teor de nitrogênio pós-lavagem [Rubiera et al. 2003]. A lavagem utilizando somente ácidos clorídrico e fluorídrico evita modificações na estrutura carbonosa do carvão, desta forma, apenas o efeito da ação da matéria mineral pode ser observado [Steel et al. 2001]

Outra forma de obtenção de carvões mais limpos é o beneficiamento, que tem como princípio a utilização da diferença de densidade relativa entre partículas predominantemente compostas por matéria carbonosa que tem densidade de aproximadamente 1,3 e partículas predominantemente compostas por matéria mineral que tem densidade maior [Meshram et al. 2015]. O método de limpeza de beneficiamento não é tão eficiente quanto o método de lavagem química na remoção de matéria mineral e depende da densidade de corte, mas é um método mais viável economicamente de produzir um combustível mais limpo.

Fornos de queda livre são utilizados para estudos relacionados à combustibilidade de sólidos. Estes reatores são usados para medir as taxas de combustão de um combustível em um fluxo de arraste e foram desenvolvidos principalmente para simular a queima de carvão em caldeiras. A taxa de aquecimento das partículas neste reator pode chegar à ordem de  $10^4$ - $10^5$  K/s. Este forno é amplamente utilizado na pesquisa de combustíveis para geração termelétrica e geração de vapor.

Desta forma, o estudo da combustão de carvões com elevado teor de cinzas, beneficiados e desmineralizados em forno DTF pode contribuir no conhecimento dos fenômenos que podem tornar a queima mais eficiente, tendo influência direta no desenvolvimento de tecnologias mais limpas para geração de energia baseado no uso de combustíveis sólidos carbonosos.



## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é identificar a influência da matéria mineral na combustão de um carvão brasileiro e um carvão colombiano. As metas para alcançar este objetivo são:

- Caracterizar as amostras através de métodos tradicionais de caracterização de carvões para termelétricidade: análise imediata, análise elementar, poder calorífico e fusibilidade das cinzas.
- Retirar um percentual de matéria mineral do carvão através de beneficiamento através de gravimetria e desmineralização através de lavagem ácida.
- Avaliar a reatividade e os parâmetros cinéticos da combustão dos carvões por termogravimetria (TGA).
- Realizar testes no Forno de Queda Livre com as amostras originais e beneficiadas, em diferentes tempos de residência.
- Identificar (se houver) o tipo de influência que a matéria mineral exerce na combustibilidade dos carvões.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 O Carvão Como Fonte de Energia

O carvão fornece um terço de toda a energia utilizada em todo o mundo e representou, no ano de 2015, 39,3% da geração de eletricidade, segundo dados da *International Energy Agency* (IEA). A China é a primeira colocada quanto à produção e consumo de carvão, os Estados Unidos aparecem em segundo. Enquanto isso o Brasil no ano de 2008 ocupava a 26ª posição quanto a produção de carvão e a 21ª quanto ao consumo de carvão, segundo dados da *British Petroleum* (BP). Segundo dados da ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica, a participação do carvão na geração de energia elétrica no Brasil, no período de janeiro a junho de 2017, foi de 2,3% do total.

As principais reservas brasileiras de carvão mineral ficam localizadas no sul do país, nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no ranking mundial e representam menos de 1% das reservas totais. Em Candiota, no Rio Grande do Sul, estão alocados aproximadamente 38% do carvão nacional [ANEEL].

A principal restrição quanto ao uso de carvão é o seu impacto ambiental, que é responsável pela emissão de gases como CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, além da emissão de particulados. Já existem diversos estudos e técnicas que visam atenuar estes impactos causados ao ambiente e à sociedade, estes envolvem tecnologias para a geração de *clean coal*.

### 3.2 Origem e Composição do Carvão

O carvão é uma rocha combustível formada pelo acúmulo de restos vegetais que sofreram transformações ao longo de sua história geológica. Segundo a Norma ISO 11760, 2005, o carvão é definido como “Rocha sedimentar carbonosa essencialmente derivada de restos de plantas com matéria mineral associada, expressa como teor de cinzas que deve ser menor ou igual a 50% em massa (base seca)”. Os fatores que determinam majoritariamente as características do carvão são o desenvolvimento evolutivo da flora, do clima e do ambiente de deposição. A matéria vegetal é posteriormente transformada em carvão pelo processo denominado carbonificação. Durante o processo de carbonificação acontecem transformações que são representadas na Figura 3.1.

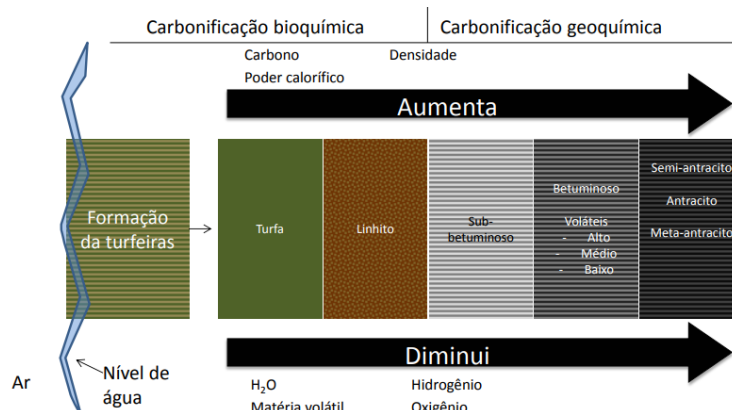


Figura 3.1 - Transformações sofridas pelo carvão durante a carbonificação.

Quanto à composição do carvão, este contém carbono fixo, umidade, voláteis e material mineral que ao final da combustão se transformam em cinzas e um grande número de diferentes hidrocarbonetos que volatilizam quando a combustão é iniciada [Glassman e Yetter, 2008]. Segundo Suárez-Ruiz e Crelling, 2008 um carvão de alta qualidade é um carvão com baixo teor de matéria mineral e um alto teor de matéria orgânica.

O carvão incorpora uma quantidade de matéria mineral durante a sua formação, estas impurezas podem estar na composição vegetal da qual o carvão deriva ou vir por formas externas. Fisicamente a matéria mineral pode ser classificada como matéria mineral inerente e matéria mineral estranha. A matéria mineral inerente é aquela que teve sua origem nos constituintes orgânicos da planta que deu origem ao leito do carvão, esta tem uma distribuição uniforme dentro do carvão. A matéria mineral estranha foi trazida para o depósito por meios exteriores, geralmente se origina do material geológico que circundava as reservas de carvão, esta se apresenta em grandes pedaços dentro da estrutura do carvão [Byers, 1996].

Os minerais mais comuns no carvão, por exemplo, argila, pirita, quartzo e calcita, são constituídos dos elementos, oxigênio, alumínio, silício, ferro, enxofre e cálcio, em ordem decrescente de abundância [Speight, 2013]. Os minerais no carvão ocorrem, comumente, como cristais únicos ou aglomerados de cristais que são misturados com a matéria orgânica ou que preenchem espaços vazios no carvão. Os tamanhos de grãos minerais variam de submicroscópicos a alguns centímetros. A Figura I.1 do Anexo I resume os minerais geralmente encontrados no carvão.

A fração orgânica (carbonosa) do carvão é composta por macerais, que podem ser divididos em: vitrinita, inetinita e liptinita. O teor de macerais do carvão é medido pelo método da refletância, quando a luz direta é aplicada na superfície do carvão polido, cada tipo de maceral reflete quantidades características de luz.

### 3.3 COMBUSTÃO DO CARVÃO

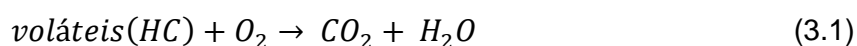
#### 3.3.1 O Processo de Combustão

O processo de combustão de carvão é composto por quatro etapas respectivamente: secagem, desvolatilização, combustão dos voláteis e a combustão do carbono fixo. O processo de secagem inclui o aquecimento da partícula e a evaporação da umidade superficial e na sequência a retirada da umidade inerente do carvão, este processo se inicia na faixa de temperatura de 100°C a 110°C. O processo de secagem é um processo de transferência de calor, o calor do ambiente do forno é transferido até a superfície da partícula por radiação e convecção, dentro da partícula o calor é transferido por condução. Após o centro da partícula atingir a temperatura de 120°C aproximadamente a umidade se transforma em vapor e então se desloca através dos poros da estrutura do carvão até a superfície da partícula [Wu, 2005]. O processo de secagem é influenciado por diversas variáveis, como a temperatura do forno, o

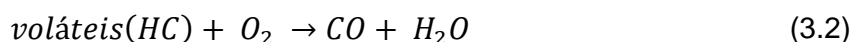
tamanho das partículas de carvão, percentual de umidade do carvão e a porosidade da estrutura do carvão [Tillman, 1991; Bryden e Hagge, 2003].

A temperatura da partícula aumenta e se inicia o processo de desvolatilização, quando os voláteis são liberados da partícula de carvão, no estado gasoso, através dos poros da estrutura do carvão. Segundo Glassman e Yetter, 2008, a liberação da matéria volátil conforme o combustível é aquecido é um processo chave para a combustão de combustíveis sólidos. Os gases voláteis após liberados da partícula de carvão queimam mais rápido que o carbono fixo presente na partícula. Além disso, a desvolatilização é o processo que define a quantidade de *char* que permanece para ser queimado. Segundo Yu et al. 2007, as partículas de carvão experimentam transformações física e quimicamente complexas durante seu aquecimento, liberando matéria volátil e gerando resíduo carbonoso sólido, contendo geralmente 98% de carvão, chamado de *char*.

Os gases voláteis que deixam a partícula de carvão podem incluir espécies como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HO, H<sub>2</sub>O, entre outros. A composição real depende principalmente do tipo de carvão e as condições de aquecimento a que foi exposto. Assim que os voláteis são liberados da partícula de carvão os mesmos se difundem na atmosfera do forno e se misturam com o oxigênio no ar, se a quantidade de voláteis e oxigênio no ambiente for suficiente pode-se formar uma chama. Quanto às transformações químicas que acontecem durante a combustão dos voláteis, a reação geral para uma determinada espécie de volátil pode ser representada por:



No entanto, é comum assumir que voláteis queimam em duas etapas [Williams et al. 2001]:



A combustão dos voláteis ocorre na temperatura de fase gasosa, que é maior que a temperatura da partícula. O processo de combustão dos voláteis é rápido, geralmente concluído em alguns milissegundos, o tempo de combustão dos voláteis é insignificante quando comparado com o tempo total de queima do *char*, que é da ordem de segundos [Sami et al. 2001]. A oxidação do *char* é o passo final no processo de combustão do carvão, esta etapa também é a maior contribuinte para a liberação de calor durante a combustão. Ao contrário do que ocorre na oxidação dos voláteis, onde os mesmos se libertam da partícula para a atmosfera rica em oxigênio, oxidando à uma elevada taxa de reação. Para a queima do *char* o oxigênio deve ser transportado até a partícula [Sami et al. 2001]. Logo, quando comparado com o processo de combustão dos voláteis a combustão do *char* é um processo mais lento, portanto, domina o tempo total de queima de uma partícula de carvão.

Geralmente a oxidação de carvão é governada pela transferência de oxidante para superfície das partículas e a penetração nos poros da estrutura do carvão, além disso, existe a influência de muitos fatores, como: variação na estrutura do carvão, tamanho do poro, área de superfície da partícula, densidade, tamanho da partícula de *char*, conteúdo da matéria mineral, difusão de poros, fragmentação das partículas de carvão e reações com várias espécies [Dupont, 2004; Williams et al. 2001].

Durante a queima do *char* acontecem as seguintes reações heterogêneas:





A reação descrita pela equação 3.4 é dominante em temperaturas mais baixas, por exemplo, em condições de ignição, com o aumento da temperatura a reação descrita pela equação 3.5 torna-se mais significativa. Isso ocorre porque em altas temperaturas a oxidação do carbono na superfície da partícula torna-se tão rápida que o oxigênio fornecido é insuficiente para ocorrer a reação completa. Assim, a principal oxidação do carbono torna-se uma reação de dois passos, sendo o primeiro resultante o CO e subsequente este é oxidado tornando-se CO<sub>2</sub> longe da partícula de carbono [Tillman, 1991].

A combustão de carvão transforma carbono em óxidos de carbono e libera uma grande quantidade de calor. No entanto, o processo também gera inúmeros poluentes, entre os principais estão o NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e particulado derivado da matéria mineral. Os óxidos de nitrogênio consistem principalmente de NO, com níveis muito mais baixos de NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O.

### 3.3.2 O Char

A desvolatilização exerce influência nas características e no comportamento do *char* resultante desse processo. Enquanto o material volátil é liberado, a estrutura física do *char* muda significativamente na morfologia e estrutura molecular. A complexidade da estrutura do *char* está no fato de que a estrutura por ela mesma é muito heterogênea dentro das partículas individuais e entre diferentes partículas. As características químicas do *char* dependem diretamente das propriedades do carvão que o gerou e a sua estrutura é dependente das condições de aquecimento, a temperatura, a taxa de aquecimento e pressão.

### 3.3.3 Influência da Matéria Mineral na Combustão do Carvão

Aplicado ao carvão, o termo matéria mineral pode ser compreendido como as fases mineralógicas do carvão, bem como todos os outros elementos inorgânicos do carvão, isto é, elementos que estão ligados de várias maneiras aos componentes orgânicos (C, H, O, N, S) [Bryers, 1996]. Geralmente o termo cinzas e matéria mineral são utilizados de forma equivocada, uma vez que cinzas é o resíduo que permanece após a combustão completa da porção orgânica da matriz de carvão. Assim, as cinzas não ocorrem na formação do carvão e sim são resultado de mudanças químicas que o ocorrem na matéria mineral durante a combustão.

O uso do carvão como combustível e os efeitos variados, muitas vezes prejudiciais, da matéria mineral nas propriedades do combustível, tem sido motivo de preocupação para os consumidores [Alpern et al. 1984]. Comumente a matéria mineral presente nos carvões tem efeitos negativos, problemas ambientais e tecnológicos na geração de energia, como escória, incrustação, corrosão de equipamentos e redução da taxa global de combustão, além da alta quantidade de emissão de substâncias tóxicas e matéria particulada e da disposição da alta quantidade de cinzas após a utilização do carvão. Quanto maior o teor da matéria mineral, menor será a quantidade de calor liberada durante a combustão, daí surge a necessidade de remoção da matéria mineral durante a limpeza e preparação da amostra de carvão para o uso mais eficiente deste combustível.

Existem algumas técnicas de remoção de parte da matéria mineral do carvão que são largamente utilizadas para entender a relação entre os componentes inorgânicos e a reatividade do carvão durante o processo de combustão. Segundo estudo realizado por Vamvuka et al. em 2006, após desmineralização de amostras de carvão de baixo *rank*, utilizando lavagem ácida, foram realizados testes de termogravimetria, as amostras desmineralizadas sofreram influência do tratamento de retirada de matéria mineral. As amostras com menor quantidade de matéria mineral quando comparadas às amostras originais

apresentaram, maior temperatura de ignição, maior pico de temperatura de queima e consequentemente tempo de combustão mais longo.

Existem várias abordagens que tentam modelar o efeito da matéria mineral durante a combustão do carvão, um dos papéis da matéria mineral durante a combustão é formar uma camada protetora em torno da queima da partícula e à medida que a combustão acontece isso inibe a combustão, formando barreiras físicas. A segunda abordagem que pode ser feita é considerar que a cinza deixa a partícula de *char*, deixando apenas cinzas dentro da camada de superfície, mas que ainda tem um efeito de bloqueio, que deixa apenas uma fração da superfície carbonosa exposta [Backreedy et al. 2003]. No entanto a matéria mineral também pode ter um efeito positivo na combustão do carvão atuando como catalisador da reação [Vamvuka et al. 2006]. Quanto aos componentes mineralógicos que agem como catalisadores da combustão do carvão, acredita-se que a pirita tenha um efeito catalítico na reação carbono-oxigênio, também reduzindo a temperatura de ignição da reação, enquanto o quartzo e a caulinita inibem a reação, aumentando a temperatura de ignição [Spears, 2000].

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Preparo das Amostras

Neste trabalho foram utilizados carvão brasileiro e carvão colombiano, estes carvões foram preparados por meio de moagem, utilizaram-se moinhos de facas e moinhos de bolas e após moídas as amostras foram peneiradas. Estes processos resultaram em amostras de pequena granulometria e homogêneas. Foram reservadas amostras com granulometria abaixo de 60 mesh (250 $\mu$ m) para a caracterização das amostras com análises químicas e abaixo de 200 mesh (75  $\mu$ m) para os testes realizados no DTF.

### 4.2 Análise Imediata

A análise imediata permite que seja determinado o percentual de umidade, cinza, matéria mineral e carbono fixo por diferença, conforme a Norma ISO 17246, 2010. O método e as equações para determinar cada componente são apresentadas no Anexo II.

### 4.3 Análise Elementar

A análise elementar determina a composição química do material em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre total e oxigênio por diferença. Norma ISO 17427, 2005. A análise elementar foi realizada por um equipamento Elementar Vario Macro CHNS.

### 4.4 Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico é a avaliação do calor produzido pela combustão completa do material a volume constante, conforme a Norma ISO 1928, 2009.

### 4.5 Beneficiamento do Carvão Brasileiro

O carvão brasileiro passou por um processo de beneficiamento por afunda-flutua, que consiste em mergulhar em uma mistura de líquidos orgânicos [Sampaio et al. 2005], separando a amostra por diferença de densidade das partículas.

A densidade escolhida para a realização deste processo foi de 1,45 g/cm<sup>3</sup>. Quando este processo é realizado as partículas de maior densidade, que geralmente são compostas por maior teor de matéria mineral, afundam, enquanto as de menor densidade flutuam. As partículas que flutuam no líquido são coletadas, gerando assim uma nova amostra de carvão com menor teor de matéria mineral.

#### 4.6 Desmineralização das Amostras de Carvão

As amostras foram submetidas a um processo de remoção de matéria mineral por lavagem ácida. O processo foi realizado com ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF). Os carvões na granulometria de 75  $\mu\text{m}$  foram colocados em beakers com solução de 5% de HCl em uma proporção de massa de 1:5 durante 24 horas. O carvão foi separado da mistura ácida por filtração e depois lavados abundantemente com água destilada. O tratamento com HCl foi importante para a retirada de carbonatos e cálcio. Posteriormente o carvão foi submetido a uma solução com 48% de HF, onde permaneceu mais 24 horas na mesma proporção em massa. O quartzo predominante e os alumino-silicatos são removidos durante o tratamento com HF. A amostra filtrada foi novamente lavada com água e submetida novamente a uma mistura de 5% de HCl durante 24 horas, para dissolver os fluoretos que podem ter se formado devido ao tratamento com HF, após a última lavagem as amostras foram lavadas abundantemente com água e colocadas para secar em estufa a 35°C e depois peneiradas. Todas as lavagens com ácido aconteceram a temperatura ambiente [Mokone et al. 2015].

#### 4.7 Combustibilidade em Termobalança

Todas as amostras utilizadas neste estudo passaram por análise de combustibilidade em termobalança. Os testes foram conduzidos em termobalança NETZSCH STA 409 PC Luxx, com aproximadamente 30 mg de amostra com granulometria menor que 75  $\mu\text{m}$ , em temperaturas de 50 até 800°C a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min e uma vazão de ar de 150 mL/min.

A derivada primeira da curva de perda de massa (DTG) é conhecida como perfil de combustão. Desta curva é possível obter temperaturas características da combustão tais como, a temperatura inicial de reação ( $T_i$ ), definida como a temperatura na qual a reatividade alcança 1/5 da reatividade máxima [Alonso et al. 2001]. A temperatura de pico da reação ( $T_p$ ), onde se localiza a taxa máxima de perda de peso e a temperatura final da reação ( $T_b$ ) quando a taxa de perda de peso é mínima antes da decomposição de carbonatos (quando ocorre).

A equação de Arrhenius foi utilizada para determinar os parâmetros cinéticos dos testes de TGA não isotérmicos. Neste caso, a taxa de reação é geralmente descrita pela Equação 4.1 a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (4.1)$$

na equação  $\alpha$  é o fator de conversão,  $f(\alpha)$  é um mecanismo de reação, assumido como de reação química de ordem 1, tornando-se  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$  e  $k$  é o coeficiente de taxa de reação química definido como:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (4.2)$$

onde  $Ea$  é a energia de ativação (kJ/min),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $R$  é a constante universal dos gases. O fator de conversão  $\alpha$  é dado por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4.3)$$

no qual  $m_0$  é a massa inicial da amostra,  $m_t$  é a massa no tempo  $t$  e  $m_f$  é a massa final da amostra. Substituindo a Equação 4.2 na Equação 4.1 e considerando  $\beta = \frac{dT}{dt}$  a taxa de aquecimento constante (°C/min) durante os experimentos de TGA, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (4.4)$$

A integração da Equação 4.4 dá origem a equação  $g(\alpha)$ , definida como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (4.5)$$

A integração da Equação 4.5 utilizando o método Coats–Redfern gera:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.6)$$

Como  $\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ , então a Equação pode ser escrita como:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.7)$$

O gráfico  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  por  $1/T$  gera um linha reta a partir da qual os parâmetros cinéticos podem ser determinados. Para o mecanismo de reação química de ordem 1  $g(\alpha)$  toma a forma apresentada no Apêndice I.

#### 4.8 Combustibilidade em Forno de Queda Livre

Os fornos de queda livre (DTF) permitem avaliar a reatividade de combustíveis sólidos em diferentes condições de temperatura e atmosfera. Os experimentos de combustão estão sendo realizados em um forno do tipo DTF, que está instalado no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRGS, promovendo a combustão das partículas de forma isolada e em condições controladas de temperatura e atmosfera. O DTF é apresentado em Figura II.1 no Apêndice II.

O DTF do Laboratório de Combustão da UFRGS é composto por três fornos tubulares sobrepostos. Por dentro desses fornos passa um tubo de alumina de 1500 mm de comprimento e 48 mm de diâmetro interno. As partículas de carvão pulverizado são injetadas através de um alimentador pneumático sob um fluxo de arraste (ar) e são coletadas por uma sonda móvel arrefecida que pode ser posicionada em diferentes distâncias abaixo do injetor. O tempo de residência das partículas é estimado conforme a distância entre o ponto de injeção de partículas dentro do forno e a posição da sonda coletora, podendo variar de 100 a 400 ms.

Os parâmetros de operação específicos dos testes realizados são os seguintes:

- Temperatura do forno: 1100°C.
- Oxidante: ar atmosférico em condições ambientes na entrada do forno.
- A eficiência de combustão (*burnout*), avaliada em diferentes pontos ao longo do forno (neste estudo, 540, 720 e 1080 mm) de forma a melhor captar a curva de queima das amostras. Estas distâncias axiais resultam em tempos de residência de (t) 160, 210, 315 ms, respectivamente.

A combustão foi avaliada para diferentes tempos de residência das partículas dentro do forno a partir do cálculo de *burnout* e pela análise dos gases gerados em cada condição. A determinação das espécies gasosas é feita por um analisador portátil de gases de combustão KANE 940, este identifica os teores de CO, NO e SO<sub>2</sub> dos gases resultantes da combustão. O equipamento é constituído por uma sonda que succiona os gases até o analisar.

Devido ao baixo teor de cinzas nos carvões desmineralizados e pelo fato do cálculo do *burnout* ser baseado no teor de cinzas, foi necessária a incorporação de cinzas sintéticas, para

a escolha deste material deve se levar em consideração que o mesmo deve ser inerte e deve permanecer como um sólido na câmara de combustão. Devido a estas condições foi escolhida a alumina ( $Al_3O_2$ ), como matéria inerte para fazer papel de cinzas durante os testes de *burnout* dos carvões brasileiro e colombiano desmineralizados. A alumina além de ser um material inerte tem o ponto de fusão a 1300 °C, se mostrando assim um material adequado [Ballantyne, 2005]

A eficiência da combustão (*burnout*) dos carvões foi calculada pelo método *ash tracer*, o qual é um balanço de massa entre a quantidade de cinzas que entra e que sai do forno, conforme a Equação 4.8 a seguir.

$$Burnout (\%) = \left[ 1 - \left( \frac{C_{zcarvão}}{100 - C_{zcarvão}} \right) \left( \frac{100 - C_{zchar-comb.}}{C_{zchar-comb.}} \right) \right] \times 100 \quad (4.8)$$

Na Equação 4.8 o termo  $C_{zcarvão}$  se refere ao teor de cinzas presente no carvão e o termo  $C_{zchar-comb.}$  se refere ao teor de cinzas presentes no resíduo da combustão.

#### 4.9 Fusibilidade

Foram realizados testes de fusibilidade das cinzas do carvão brasileiro original e das cinzas do carvão brasileiro beneficiado, estas cinzas foram obtidas em forno mufla, sendo a temperatura máxima de 750°C. O teste de fusibilidade tem como objetivo conhecer o comportamento da matéria inorgânica em temperaturas elevadas, pela identificação dos estágios de amolecimento e fusão dos componentes, obtendo a temperatura de deformação (Td), a temperatura de esfera (Te), a temperatura de hemisfera (Th) e a temperatura de fusão (Tf). Os testes foram realizados no Microscópio de Aquecimento LEITZ 1600, seguindo as normas DIN 51719, 1997 e DIN 51730, 1998.

### 5. RESULTADOS

#### 5.1 Caracterização Dos Carvões

A caracterização dos carvões originais, beneficiado e desmineralizados são apresentadas na Tabela 5.1, onde pode ser observado os resultados da análise imediata, análise elementar e poder calorífico para os carvões originais e os resultados da análise imediata para os carvões que passaram por processo de remoção de matéria mineral. As amostras do carvão original são caracterizadas por um alto teor de cinza (33,73%) após o mesmo passar pelo beneficiamento este teor reduziu para 10,38% de cinzas e o processo de desmineralização reduziu para 1,01% de cinzas. O carvão colombiano originalmente apresenta 9,89% de cinzas após passar pelo processo de desmineralização o mesmo apresenta 0,50% de teor de cinzas, mostrando que os processos foram eficientes na remoção do material mineral. As amostras desmineralizadas possuem aproximadamente 1% de cinzas, formando um *ultra clean coal* (UCC). Para o carvão brasileiro a redução de matéria mineral com o processo de beneficiamento foi de aproximadamente 60% enquanto que no processo de desmineralização foi de aproximadamente 97%, no carvão colombiano o processo de desmineralização retirou cerca de 95% da matéria mineral. O beneficiamento do carvão brasileiro também afeta o poder calorífico. O carvão brasileiro originalmente apresentava um poder calorífico de 20,6 MJ/kg, após o processo de beneficiamento este valor passa para 27,14 MJ/kg, ou seja, ganho em liberação de energia com a diminuição do teor de cinzas do carvão, o que é positivo para o seu uso energético.

Pode-se notar nos resultados da análise imediata que a principal diferença entre as amostras originais de carvão é o teor de cinzas contida em cada um. Após os processos de remoção de matéria mineral não é possível notar alterações significativas quanto ao teor de carbono fixo e matéria mineral que permaneceram na amostra. Enquanto que na análise



elementar é possível notar que a quantidade de nitrogênio contida no carvão colombiano é maior que no carvão brasileiro. O enxofre tem maior percentual no carvão brasileiro em relação ao colombiano em suas amostras originais, após a remoção da matéria mineral o carvão colombiano desmineralizado e o carvão brasileiro beneficiado mostram reduções no teor de enxofre, o carvão brasileiro desmineralizado apresentou teor de enxofre menor que o original, porém maior que o beneficiado, este comportamento deve ser melhor investigado. O enxofre foi calculado em base seca e isenta de cinzas, diferente dos demais, para obter uma melhor base de comparação, pois os teores de cinza são muito diferentes entre os carvões.

Tabela 5.1 Caracterização das amostras de carvão.

		CB	CB benef	CB desmi	CC	CC desmi
Análise Imediata (< 250 µm)	Umidade, %	5,28	5,82	15,44	7,37	8,54
	Cinza, % bs	33,73	10,38	1,01	9,89	0,50
	Matéria Volátil, % bs	27,80	39,03	39,55	37,75	43,52
	Carbono Fixo, % bs	38,47	50,58	59,44	52,36	55,98
Análise Elementar (> 250 µm)	C, % bs	50,8			69,77	
	H, % bs	3,77			5,03	
	N, % bs	0,93			1,49	
	S, % bsic	1,51	0,79	1,21	0,71	0,61
	O, % bs	9,86			13,19	
Poder Calorífico	HHV, (MJ/kg) bs	20,6	27,14		28,2	
Fusibilidade	Td (°C)	1469	1360		1281	
	Te (°C)	>1500	>1500		1408	
	Th (°C)	>1500	>1500		1434	
	Tf (°C)	>1500	>1500		1475	

CB= Carvão Brasileiro; CBb = Carvão Brasileiro beneficiado; CBd = Carvão Brasileiro desmineralizado; CC = Carvão Colombiano; CCd = Carvão Colombiano desmineralizado; bs = base seca; bsic = base seca e sem cinzas; HHV = Poder Calorífico Superior; Td = Temperatura de deformação das cinzas; Te = Temperatura de esfera; Th = Temperatura de hemisfera; Tf = Temperatura de fusão das cinzas;

Os dados de temperatura de deformação obtidos através do teste de fusibilidade são apresentados na Tabela 5.1. Nota-se que a temperatura de deformação das cinzas do carvão brasileiro é de 1469 °C, enquanto das cinzas de carvão brasileiro beneficiado é de 1360 °C estes dois carvões não apresentaram temperatura de fusão das cinzas abaixo de 1500 °C, enquanto para o carvão colombiano a temperatura de deformação é de 1281 °C e a temperatura de fusão é de 1475 °C. Este é um parâmetro importante devido aos problemas que a fusão das cinzas podem causar em caldeiras de alta temperatura, logo quanto maior a temperatura de fusão das cinzas melhor, pois menor é a probabilidade de as cinzas fundirem dentro das caldeiras e causarem danos, logo pode-se concluir que a utilização do carvão brasileiro, original e beneficiado, é melhor em relação ao carvão colombiano, pois o carvão colombiano tem a temperatura de fusão menor e poder contribuir com efeitos como incrustação e escória em caldeiras de alta temperatura. As imagens obtidas durante o teste de fusibilidade são apresentadas no Apêndice III.

## 5.2 Combustibilidade dos Carvões em Termobalança

A Figura 5.1 mostra as curvas de termogravimetria (TG) e a sua derivada (DTG) para os carvões brasileiro original, beneficiado e desmineralizado, enquanto a Figura 5.2 mostra as curvas de TG e DTG para os carvões colombiano e colombiano desmineralizado. A Tabela 5.2 apresenta as temperaturas características de combustão e também foram calculados a partir dos dados obtidos com a TGA os parâmetros cinéticos da combustão, para os cinco carvões estudados. Nas curvas de TG da Figura 5.1 e 5.2 é possível observar uma queda de massa única, referente a perda de massa devido a combustão. Na Figura 5.1 podemos observar que, conforme esperado o teor de massa final foi maior no CB, CB benef, CB desmi, respectivamente, devido ao teor de cinzas contido em cada um deles. Quanto à DTG devido aos tratamentos de remoção de matéria mineral, ocorreu um deslocamento da  $T_i$  e  $T_p$  comparando os carvões tratados com o original. O carvão brasileiro beneficiado apresenta as três temperaturas características ( $T_i$ ,  $T_p$ ,  $T_b$ ) levemente menores em relação aos outros dois carvões. Uma vez que a curva deste carvão está levemente mais deslocada que a do carvão desmineralizado, é possível que os 10,38% de cinzas deste carvão podem estar agindo no sentido de catalisadores da combustão.

Quando comparadas as curvas apresentadas na Figura 5.2, é possível notar que, conforme o esperado, a massa final do carvão colombiano é maior quando comparada ao carvão colombiano desmineralizado, isso se deve ao teor de cinzas contidos nestes carvões, já apresentados na Tabela 5.1. É possível notar que as curvas de TG e de DTG são muito semelhantes, com um leve deslocamento do carvão colombiano desmineralizado para temperaturas mais baixas, mostrando-se um pouco mais reativo.

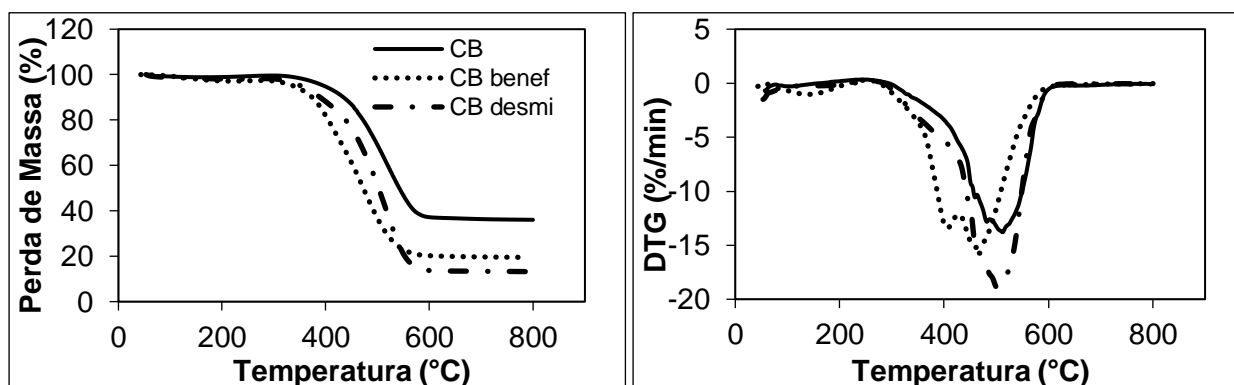


Figura 5.1 – Curvas de TG e DTG para o carvão brasileiro original, beneficiado e desmineralizado.

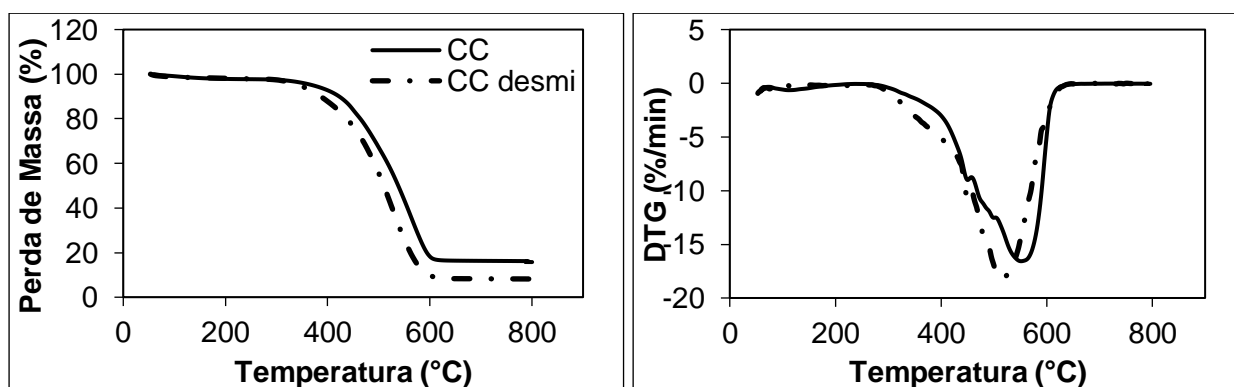


Figura 5.2 – Curvas de TG e DTG para o carvão colombiano original e desmineralizado.

Tabela 5.2 Temperaturas (°C) características e parâmetros cinéticos da combustão para os cinco carvões estudados.

	CB	CB benef	CB desmi	CC	CC desmi
Ti	384	350	365	398	363
Tp	511	472	506	545	512
Tb	630	610	630	650	640
Ea (KJ/mol)	72,78	61,44	73,30	77,40	67,72
A(min <sup>-1</sup> )	2,16E+04	7,34E+03	3,67E+04	4,38E+04	1,25E+04

CB= Carvão Brasileiro; CBb = Carvão Brasileiro beneficiado; CBd = Carvão Brasileiro desmineralizado; CC = Carvão Colombiano; CCd = Carvão Colombiano desmineralizado; Ti = Temperatura ; Te = Temperatura de esfera; Th = Temperatura de hemisfera; Tf = Temperatura de fusão das cinzas; Ea = Energia de Ativação; A = Fator Pré-exponencial.

A Figura 5.3 apresentada abaixo a relação da conversão da massa durante o teste de TGA e temperatura, nesta figura é possível notar que o carvão brasileiro teve a conversão mais rápida, refletido nos dados de energia de ativação (Ea), apresentados na Tabela 5.2, onde este teve a menor energia de ativação. O carvão colombiano apresenta a conversão de massa mais lenta, concordando com a maior energia de ativação.

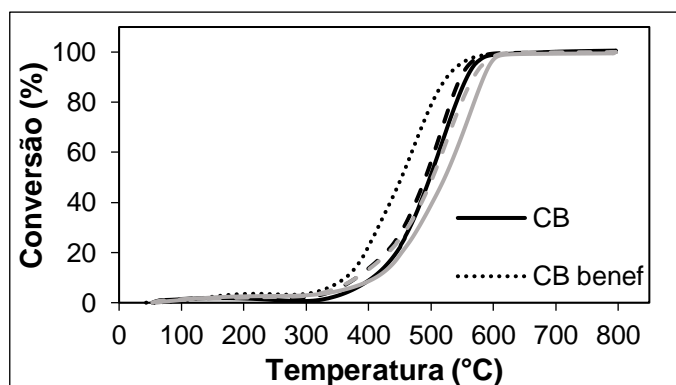


Figura 5.3 – Relação entre a conversão de massa e a temperatura para os cinco carvões estudados.

### 5.3 Combustibilidade dos Carvões em Forno de Queda Livre

Os *burnouts* verificados em forno DTF são apresentados na Figura 5.4. É possível observar pelas figuras que conforme esperado, quanto maior é a distância axial a partir do injetor no qual o *char* é coletado, maior o percentual de combustão dos mesmos.

Quando comparadas as curvas de *burnout* do carvão brasileiro, é possível notar que o carvão beneficiado teve os maiores percentuais de queima, mostrando que as cinzas que permaneceram no carvão brasileiro após beneficiamento podem ter agido como catalisadoras da combustão, o que já havia sido observado nos resultados dos testes de TGA. O carvão brasileiro e colombiano desmineralizados tiveram percentuais de queima abaixo dos carvões originais, apontando que as cinzas dos carvões originais, quando queimados nas condições do DTF (mais próximas das condições industriais), podem ter maior impacto como catalisadoras do que como barreiras físicas. Os resultados para as amostras desmineralizadas são contrários às mais altas reatividades observadas em TGA quando comparadas as amostras desmineralizadas aos carvões originais. Isto indica que apesar da TGA ser uma excelente ferramenta na comparação de combustíveis, nem sempre seus resultados podem ser diretamente relacionados ao comportamento destes em condições industriais com taxas de aquecimento muito mais altas, por exemplo.

Devido ao carvão brasileiro e colombiano serem carvões semelhantes é importante fazer testes com um carvão diferente para entender se as tendências notadas para estes carvões se repetem em carvões de diferentes *ranks* e composições.

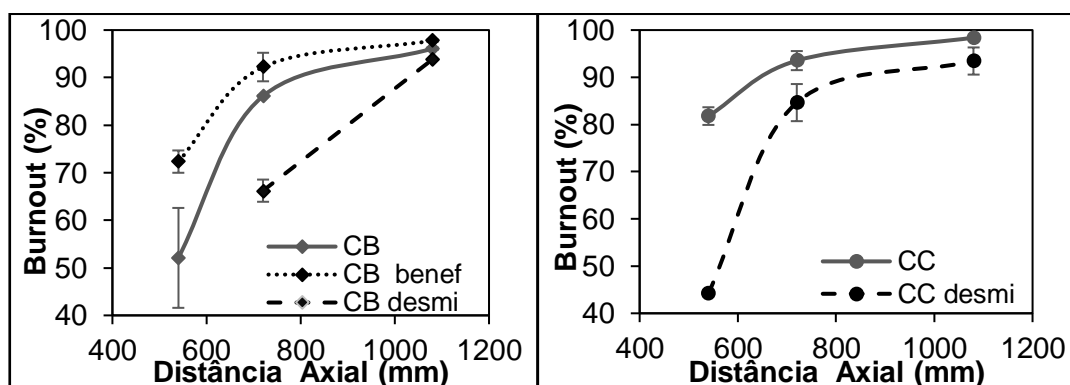


Figura 5.4 – Gráfico de *burnout* dos carvões brasileiros original, beneficiado e desmineralizado e *burnout* dos carvões colombianos original e desmineralizados.

Nas curvas de *burnout* apresentadas na Figura 5.4 é possível comparar os resultados das amostras estudadas. No DTF o carvão colombiano original apresenta valores de combustão maiores que o carvão brasileiro original, se mostrando mais reativo, porém quando comparado aos dados da Figura 5.3, o qual mostra que o carvão colombiano teve a mais lenta conversão de massa no experimento feito em TGA, também coerente com a energia de ativação mais alta na Tabela 5.2.

As curvas dos gases da combustão do carvão brasileiro original, beneficiado e desmineralizado são apresentadas na Figura 5.5 e para a combustão do carvão colombiano original e desmineralizado na Figura 5.6. Pode-se observar nas duas figuras que as curvas para o CO tem comportamento semelhante, uma alta quantidade de CO no ponto 1, quando o carvão tem um tempo de residência no forno de aproximadamente 160 ms, momento em que a queima se inicia e a primeira reação que ocorre é a queima incompleta do carvão gerando CO. Nos pontos 2 e 3 observa-se uma menor quantidade de CO, devido ao CO reagir com O<sub>2</sub> formando uma maior quantidade de CO<sub>2</sub>, obtendo a oxidação completa do carbono.

Quanto à quantidade de NO, nos carvões brasileiros foram observadas diferenças significativas entre as amostras com diferentes teores de cinza. Nos carvões colombianos é possível observar que a quantidade de NO é maior no carvão original. Quanto às emissões de SO<sub>2</sub>, para ambos os carvões, a redução no teor de cinzas levou a uma tendência de redução nas emissões de SO<sub>2</sub>, condizendo com os valores de enxofre apresentados na Tabela 5.1.

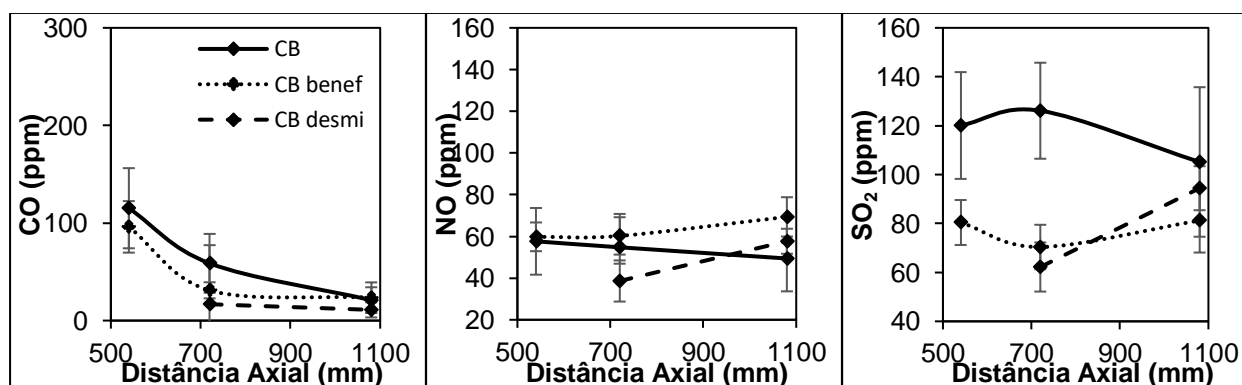


Figura 5.5 – Curvas dos gases CO, NO e SO<sub>2</sub> em ppm para a combustão do carvão brasileiro original, beneficiado e desmineralizados.

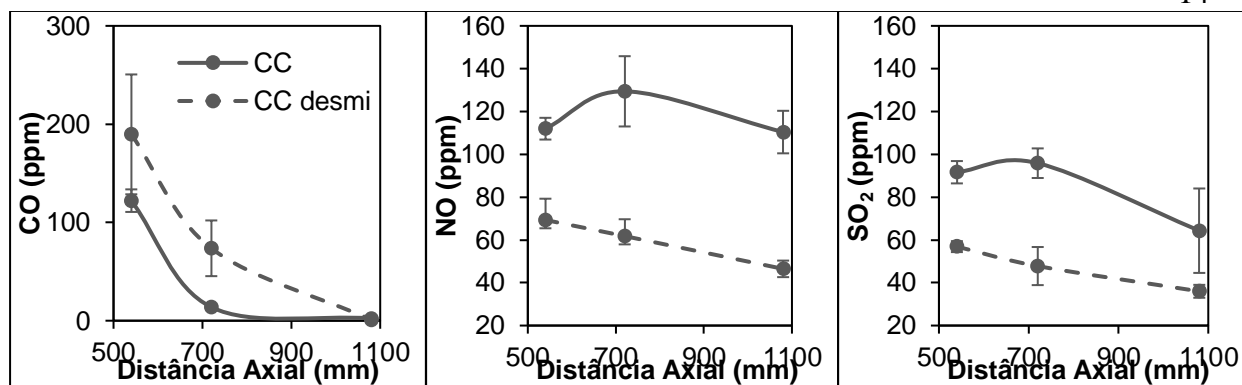


Figura 5.6 – Curvas dos gases CO, NO e SO<sub>2</sub> em ppm para a combustão do carvão colombiano original e desmineralizado.

## 6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados no TGA mostram que para ambos carvões a remoção parcial pelo beneficiamento e quase que completa pela desmineralização da matéria mineral resultou em menores temperaturas características no perfil de combustão. O carvão brasileiro beneficiado foi o mais reativo dentre os carvões brasileiros e apresentou maior conversão de massa dentre todos os carvões estudados. No teste realizado no DTF o carvão beneficiado teve os maiores *burnouts*, mas os desmineralizados apresentaram *burnout* bastante inferiores aos carvões originais. Os resultados de TGA para o carvão beneficiado e os maiores *burnouts* desta amostra, além dos *burnouts* inferiores dos desmineralizados indicam que é possível que as cinzas tenham um papel catalisador da reação de combustão para ambos os carvões. O carvão brasileiro se mostrou mais reativo nos testes feitos no TGA, mas mostrou menores reações nos cálculos de *burnout* realizados no DTF.

Apesar de a TGA ser uma excelente ferramenta na comparação de combustíveis, nem sempre seus resultados podem ser diretamente relacionados ao comportamento destes em condições industriais com taxas de aquecimento muito mais altas, por exemplo, apenas os resultados do carvão brasileiro beneficiado apresentou as mesmas tendências na TGA e no DTG. Quanto à fusibilidade das cinzas a utilização do carvão brasileiro teve vantagens devido ao fato de a temperatura de fusão das cinzas do carvão colombiano ser menor proporcionando efeitos como *slagging* e *fouling* em caldeiras de alta temperatura.

Os próximos passos deste estudo devem incluir a utilização de um carvão que não se assemelhe com o carvão colombiano e brasileiro para verificar se as tendências observadas para estes carvões se repetem.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alonso, M. J. G.; Borrego, A. G.; Álvarez, D.; Parra J. B.; Menéndez, R.; “**Physicochemical transformations of particles during pyrolysis and combustion**”, Fuel, 80, 1857-1870, 2001.

Alpern, B.; Nahuys, J.; Martinez, L.; “**Mineral matter in ashy and non-washable coals: Its influence on chemical properties**” Community Service in Geology Portugal, 70(2): 299–317, 1984.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, [www.aneel.com.br](http://www.aneel.com.br), acessado em 16/11/2017.

Backreedy, R. I.; Jones, J. M.; Pourkashanian, M.; Williams, A.; “**Burn-out of pulverised coal and biomass chars**”, Fuel 82, 2097–2105, 2003.

BP - British Petroleum; Statistical Review of World Energy, June 2012.

Bryden, K. M.; Hagge, M. J.; “**Modelling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle**”, Fuel, 82, 1633-1644, 2003.

- Bryers, R. W.; **“Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels”**, Progress in Energy and Combustion Science, volume 22 (1), 29-120, 1996.
- DIN 51719, **“Determination of ash in solid mineral fuels”**, 1997.
- DIN 51730, **“Determination of fusibility of fuel ash”**, 1998.
- Dupont, V.; **“Combustion of pulverised coal. In: Short course on coal combustion fundamentals and fluidisedbeds”** Leeds, UK, University of Leeds, vp, 2004.
- Glassman, I.; Yetter, R. A.; **“Combustion. Fourth Edition. Massachusetts: Academic Press”**, 2008.
- IEA - International Energy Agency, www.iea.com, acessado em 15/11/2017.
- ISO 1928, **“Solid mineral fuels -- Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value”**, 2009.
- ISO 11760; **“Classification of coals”**, 2005.
- ISO 17246, **“Coal -- Proximate analysis”**, 2010.
- ISO 17247, **“Coal -- Ultimate analysis”**, 2005.
- Meshram, P.; Purohit, B. K.; Sinha, M. K.; Sahu S. K.; Pandey, B. D.; **“Demineralization of low grade coal – A review”**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 41, 745–761, 2015.
- Mokone, J. R.; Raymond C. E.; Hein W.J.P. N.; Daniel V.N.; Jonathan P. M.; David J. B.; **“Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals”**, Fuel, 142, 9–20, 2015.
- Rubiera, F.; Arenillas, A.; Arias, B., Pis, J.J.; Suárez-Ruiz, I.; Steel, K.M.; Patrick, J.W.; **“Combustion behavior of ultra clean coal obtained by chemical demineralization”**, Fuel, 82, 2145-2151, 2003.
- Sami, M.; Annamalai, K.; Wooldridge, M.; **“Co-firing of coal and biomass fuel blends”**, Progress in Energy and Combustion Science, 27, 171-214, 2001.
- Sampaio, C. H.; Tavares, L. M. M.; **“Beneficiamento Gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade”**, Editora UFRGS, 1ª edição, Porto Alegre, 2005. ISBN 85-7025-798-8.
- Spears, D.A.; **“Role of clay minerals in UK coal combustion”**, Applied Clay Science, 16, 87-95, 2000.
- Speight, J. G.; **“The Chemistry and Technology of Coal”**, Chemical Industries/132, 3<sup>rd</sup> edition, 2013.
- Steel K. M.; Besida, J.; O'Donnell, T. A.; Wood, D. G.; **“Production of Ultra Clean Coal: Part I – Dissolution behavior of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids”**, Fuel Processing Technology, 70, 171-192, 2001.
- Suárez-Ruiz, I.; Crelling, J. C.; **“Applied Coal Petrology, The Role of Petrology in Coal Utilization”**, 2008.
- Tillman D. A.; **“The combustion of solid fuels and wastes”** London, UK, Academic Press, Inc. 378 pp, 1991.
- Vamkuda, D.; Troulinos, S.; Kastanaki, E.; **“The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials”**, Fuel, 85, 1763-1771, 2006.
- Yu, J.; Lucas, J. A.; Wall, T. F.; **“Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review”**, Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, n. 2, p. 135-170, 2007.
- Williams, A.; Pourkashanian, M.; Jones, J. M.; **“Combustion of pulverised coal and biomass”**, Progress in Energy and Combustion Science; 27; 587-610, 2001.
- Wu, Z.; **“Fundamentals of pulverised coal combustion”**, IEA Clean Coal Centre, 2005.

## ANEXO I

A Figura I.1 abaixo, apresenta os tipos de matéria mineral mais comumente encontrados no carvão, separadas em seus respectivos grupos:

Mineral	Group	Mineral idealized formula
Clay	Kaolinite	$Al_2SiO_5(OH)_4$
	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Illite	$K_{1-1.5}Al_4[Si_{6-7}Al_{1-1.5}O_{20}](OH)_4$
	Smectite	$(Na,Ca \cdot nH_2O)(Al_{2y}Mg_y)(OH)_2(Si_{2x}Al_x)O_{10}$
Oxides	Quartz	$SiO_2$
	Rutile	$TiO_2$
	Anatase	
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$
	Aragonite	
	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
	Ankerite	$Ca(FeMg)CO_3$
	Siderite	$FeCO_3$
	Rhodochrosite	$MnCO_3$
Feldspars	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$
	Microcline	
	Plagioclase	$Na[AlSi_3O_8]-Ca[Al_2Si_2O_8]$
Scapolite	Analcime	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$
Sulfides	Pyrite	$FeS_2$
	Marcasite	
Phosphates	Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
	Crandallite	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
	Gorceixite	$BaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
	Goyazite	$SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Sulfates	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Figura I.1 – Tipos de matéria mineral mais comuns nos carvões [Meshramat et al. 2015].

## ANEXO II

## Cálculo da Análise Imediata

O processo de inicia com a separação de 1 g de carvão que é colocado em uma estufa aquecida a 105°C durante 40 minutos, tempo suficiente para a secagem do carvão. Após este período o mesmo é retirado do forno e colocado em um dessecador, até atingir a temperatura ambiente, quando se faz a pesagem do carvão. Esse procedimento é repetido até que não se identifique mais variações no peso da amostra. Com estes dados é possível fazer o cálculo do percentual de umidade, que será utilizado na obtenção da composição em base seca. O cálculo para determinar o teor de umidade á dado pela equação II.1, a seguir:

$$U (\%) = \frac{(m_{a+c} - m_{caq,med})}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 \quad (II.1)$$

Onde U é o teor de umidade,  $m_{a+c}$  é a massa inicial do cadinho mais amostra,  $m_{caq,med}$  é a média das massas do cadinho com amostra nas pesagens e  $m_c$  é a massa do cadinho.

Para a determinação do percentual de cinza, novamente é separado 1 g de carvão, as amostras são levadas a um forno (mufla) onde são aquecidas até 750°C (a 8°/min até 500°C e 4°C/min até 750°), e na sequência permanecendo na isoterma por mais duas horas a 750°C. Após este período a amostra é retirada do forno e colocada em um dessecador, até atingir a temperatura ambiente, quando se faz a pesagem do carvão e pode-se determinar o teor de cinzas em base seca. O teor de cinzas é determinado pela equação II.2 a seguir:

$$C_z (\%) = \frac{(m_{caq} - m_c)}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 \quad (II.2)$$

Onde  $C_z$  é o teor de cinzas em base úmida,  $m_{caq}$  é a massa do cadinho e amostra após a queima,  $m_{a+c}$  é a massa do cadinho mais a amostra e  $m_c$  é a massa do cadinho.

O material volátil é determinado a partir das amostras de carvão contendo 1 g que são colocadas na mufla com a porta semiaberta, a uma temperatura de aproximadamente 980 +/- 10°C por dois minutos, durante esses dois minutos o material volátil deixa a partícula de carvão e reage com o oxigênio do ambiente. Após estes dois minutos a porta da mufla é fechada e as amostras permanecem por mais cinco minutos no forno. Depois deste período as amostras são retiradas do forno e pesadas depois de atingirem a temperatura ambiente, com estes dados é calculado o teor de matéria volátil da amostra. Conforme a equação II.3 a seguir:

$$MV (\%) = \frac{(m_{a+c} - m_{caq})}{(m_{a+c} - m_c)} * 100 - U \quad (II.3)$$

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

Já o teor de carbono fixo é determinado pelo cálculo do balanço, apresentado na equação II.4 a seguir:

$$Cf(\%) = 100 - (Cz_{bs} - MV_{bs}) \quad (II.4)$$

Onde  $Cf$  é o teor de carbono fixo da amostra,  $Cz_{bs}$  é o teor de cinzas em base seca e  $MV_{bs}$  é o teor de voláteis em base seca.

## APÊNDICE I

Abaixo é apresentada a curva encontrada para reação química de ordem 1 g ( $\alpha$ ) para todos os carvões estudados. Estes dados foram utilizados para o cálculo dos parâmetros cinéticos da combustão.



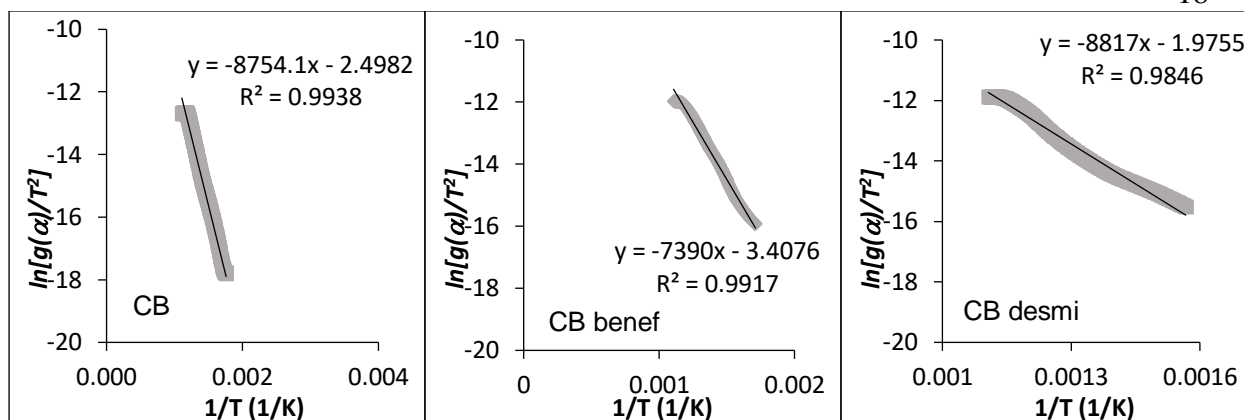


Figura I.1 Curvas para o mecanismo da reação química de ordem 1  $g(\alpha)$ , para os carvões brasileiros original, beneficiado e desmineralizado.

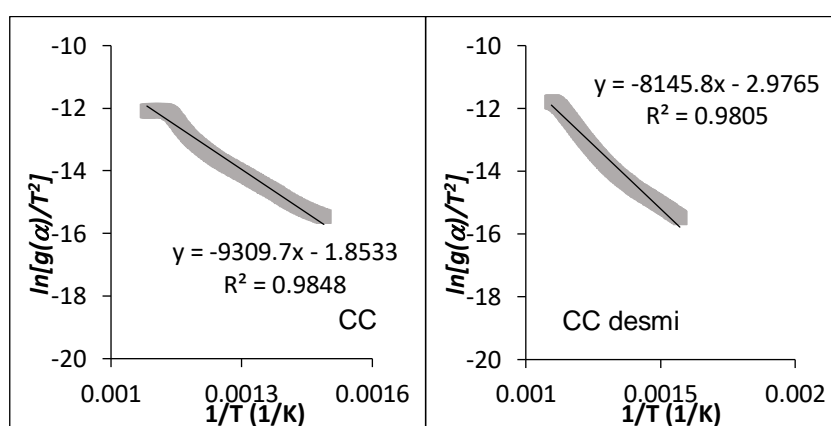


Figura I.2 Curvas para o mecanismo da reação química de ordem 1  $g(\alpha)$ , para os carvões colombiano original e desmineralizado.

## APÊNDICE II

A Figura II.1 mostra imagens do Forno de Queda Livre (DTF) instalado no Laboratório de Combustão da UFRGS.

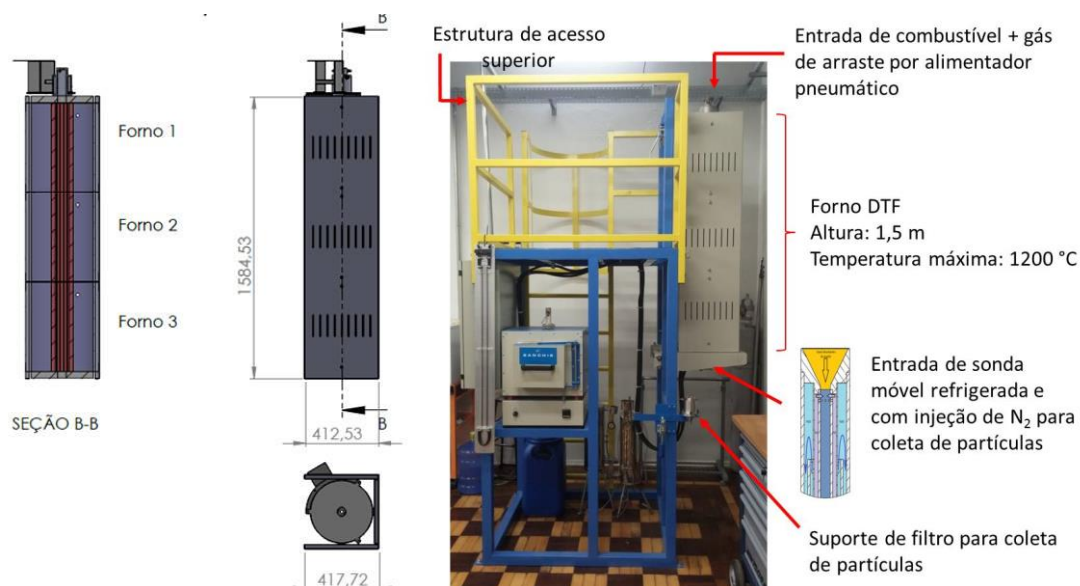


Figura II.1 - Forno DTF utilizado para experimento no Laboratório de Combustão da UFRGS.

## APÊNDICE III

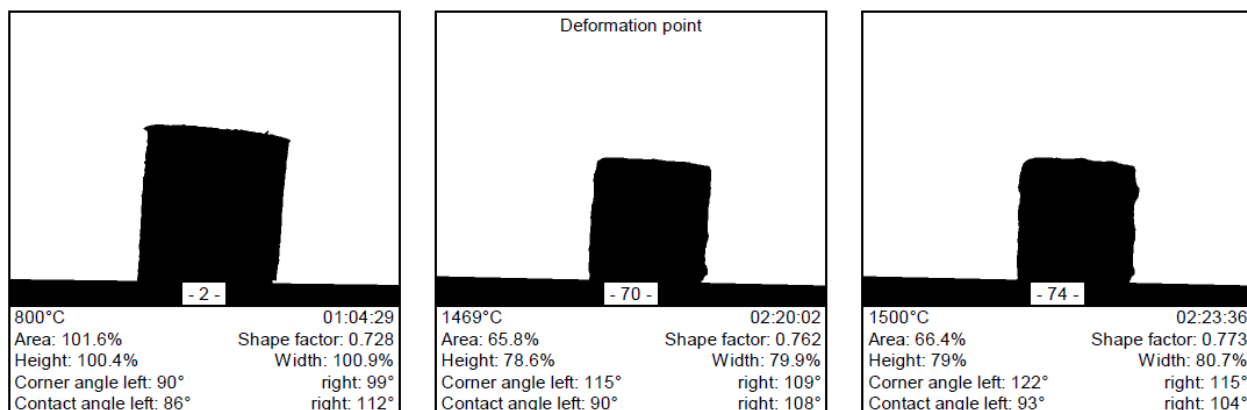


Figura III.1 – Imagens dos corpos de prova das cinzas do carvão brasileiro exposto a diferentes temperaturas.

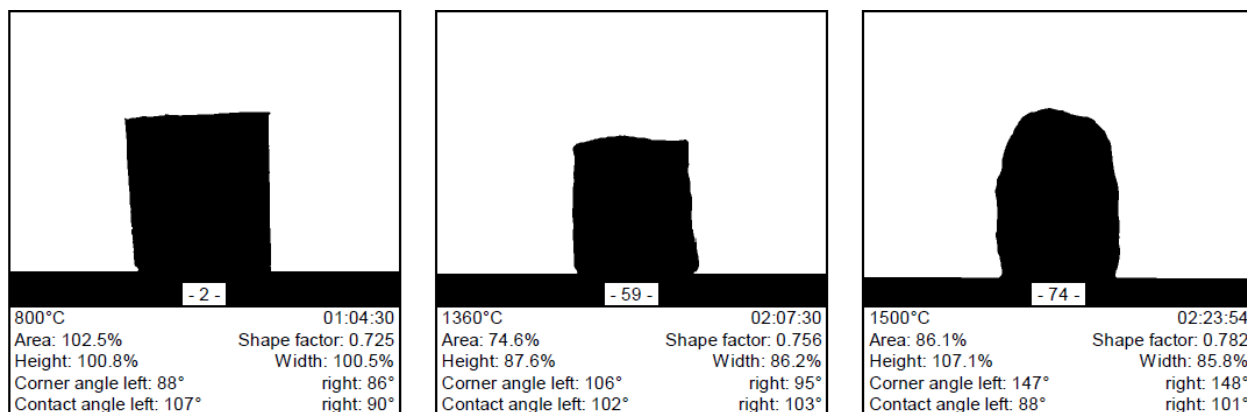


Figura III.2 – Imagens dos corpos de prova das cinzas do carvão brasileiro beneficiado exposto a diferentes temperaturas.

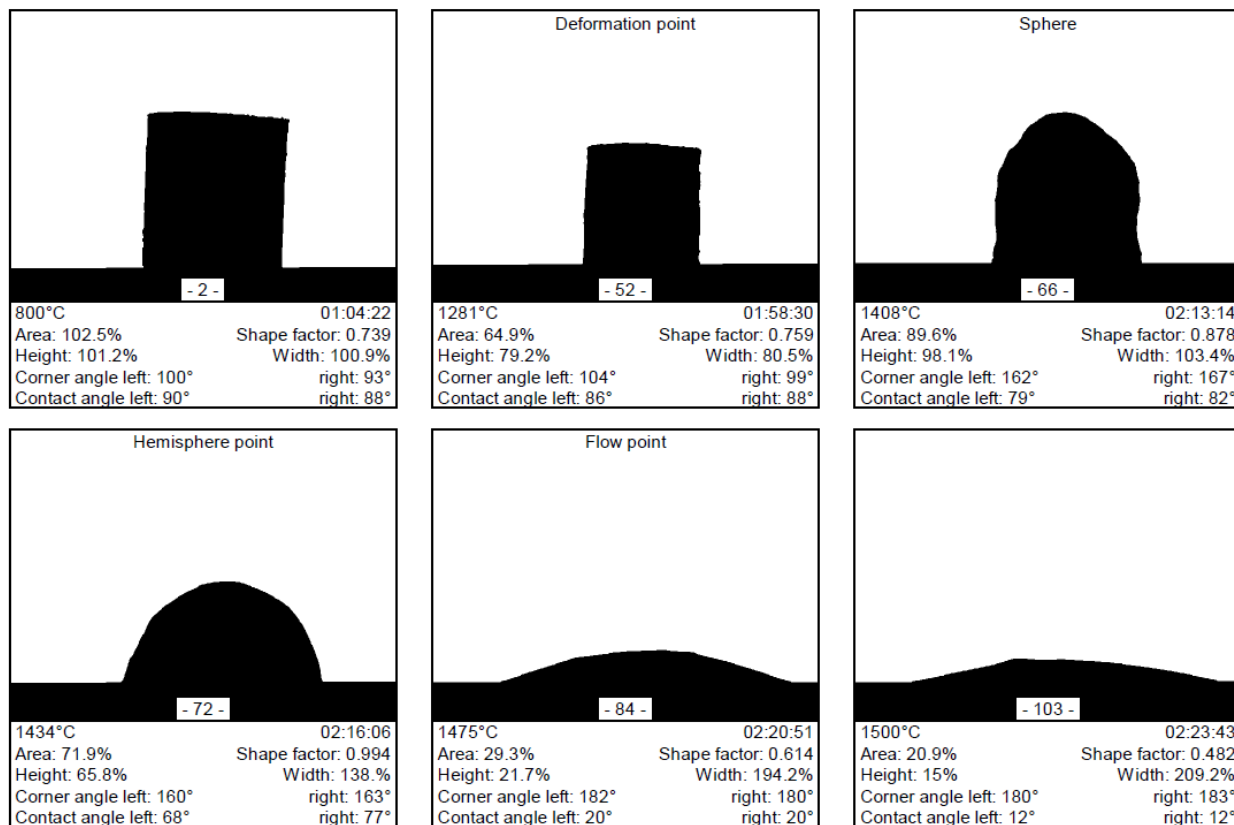


Figura III.3 - Imagens dos corpos de prova das cinzas do carvão colombiano beneficiado exposto a diferentes temperaturas.