

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

ANÁLISE NUMÉRICA DA OXIDAÇÃO DE CARVÃO CONSIDERANDO A RESISTÊNCIA DE  
CINZAS EM UM FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Filipe Paixão Geiger

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, 14 novembro de 2013.



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Departamento de Engenharia Mecânica

ANÁLISE NUMÉRICA DA OXIDAÇÃO DE CARVÃO CONSIDERANDO A RESISTÊNCIA DE  
CINZAS EM UM FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Filipe Paixão Geiger

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

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Thamy Cristina Hayashi  
Coordenadora do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Ciências Térmicas**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Comissão de Avaliação:

Prof.

Prof.

Prof.

Porto Alegre, 14 de novembro de 2013

GEIGER, F. P. **Análise Numérica da Oxidação do Carvão**. 2013. 20. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

## **RESUMO**

O carvão é o combustível mais utilizado na produção energética no mundo e seu consumo aumenta a cada dia. No Brasil a maioria da matéria prima é importada devido ao baixo conteúdo de carbono e grande quantidade de cinzas do seu carvão. Estudos são realizados para determinar parâmetros cinéticos em equipamentos como o *Drop Tube Furnance*. O programa desenvolvido consiste na simulação numérica deste experimento considerando a resistência de cinzas ao fluxo de oxigênio devido à camada depositada na superfície do núcleo. As simulações feitas em FORTRAN demonstraram resultados satisfatórios quando comparadas com as referências e convergiram para resultados obtidos em outras simulações, demonstrando, assim, a possibilidade de simulação em diferentes casos. O programa pode auxiliar na realização do experimento em fornos de queda livre e, juntamente com os resultados do ensaio, completar o estudo da cinética química na combustão de carvão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão, Resistência de cinzas, Forno de Queda Livre, Cinética

GEIGER, F. P. **Numerical analysis of coal combustion**. 2013. 20. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

## **ABSTRACT**

Coal is the most widely used fuel in energy production and consumption in the world and increases every day. In Brazil, mostly of the raw material is imported due to low carbon content and large amount of ash. Studies are conducted to determine kinetic parameters for equipment such as. The developed program is the numerical simulation of this experiment considering the resistance of ash in the flow of oxygen due to the layer deposited on the surface of the nucleus. The simulations in FORTRAN shown satisfactory results when compared with the references data and other simulations converged to expected results, thus demonstrating the possibility to simulate different cases. The program can assist in performing the experiment in Drop Tube Furnance and, together with the test results, completing the chemical kinetics study of the combustion of coal.

**KEYWORDS:** Coal, Ash Resistance, Drop Tube Furnace, Kinetics

## INDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	1
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	2
3.1. <i>DROP TUBE FURNACE</i> .....	2
3.2. MODELOS .....	3
3.2.1. COMBUSTÃO .....	3
3.2.2. MODELO DE CAMADA SIMPLES PARA COMBUSTÃO DE UMA PARTÍCULA ..	3
3.2.3. MODELO DE DIMINUIÇÃO DO NÚCLEO .....	4
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	5
4.1. EQUAÇÕES DA REAÇÃO .....	5
4.1.1. DIFUSÃO NO FILME .....	6
4.1.2. DIFUSÃO NA CAMADA DE CINZAS .....	6
4.1.3. REAÇÃO NO NÚCLEO .....	6
4.2. ANÁLOGO ELÉTRICO .....	7
4.3. PROGRAMAÇÃO.....	8
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	9
5.1. VERIFICAÇÃO .....	9
5.2. ANÁLISE DE CASOS.....	10
5.2.1. CAMADA DE CINZA .....	10
5.2.2. CARVÃO BRASILEIRO.....	11
5.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE .....	12
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	14
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	14

## 1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é formado pela composição de matéria orgânica, restos de árvores e plantas, durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos, como arenito, silício, folhelhos e diamictitos, e minerais como a pirita. Devido a sua composição, a queima do combustível fóssil emite gases sulfurados e cinzas, além de metais como Arsênio, Chumbo, Selênio e Mercúrio (Furimsky, 2000).

Esta fonte energética não renovável é largamente utilizado na geração de energia elétrica, através de usinas termoelétricas, e na indústria siderúrgica, tanto na produção de calor, quanto como agente redutor, deixando o ferro livre de oxigênio (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2013). Na geração de energia elétrica, o carvão utilizado é o carvão vapor, a demanda para este uso final aumentou em 33,8% em 2012 em relação ao ano anterior (Ministério de Minas e Energia, 2013).

O Brasil ocupa a 14ª posição referente a reservas de carvão (CGEE, 2012), cujos estados produtores são Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Segundo o Ministério Brasileiro de Minas e Energia (2011), o carvão mineral brasileiro é considerado de baixa qualidade, com alto teor de cinzas e baixo conteúdo de carbono, o que inviabiliza a sua utilização fora das regiões das jazidas. Por isso, mais de 98% do produto é importado.

De acordo com a *International Energy Agency* (IEA), em 2008, a fonte de geração de energia elétrica mais utilizada mundialmente foi o carvão, correspondendo a 41% da produção total. O *Medium-Term Coal Market Report*, produzido pela IEA, em 2011, relevou que a demanda de consumo de carvão ascendeu cerca de 70% em 10 anos, passando de 3,7 bilhões de toneladas para 6,3 bilhões de toneladas, correspondendo a um uso diário de 720.000 toneladas. O aumento do consumo na matriz energética se dá, principalmente por países em desenvolvimento com grandes reservas do mineral, tais como Índia e China.

O presente trabalho tem como objetivo analisar a influência das cinzas na combustão do carvão de origem nacional por meio de simulação computacional. Isso será feito através da modelagem da combustão de uma partícula em um forno do tipo DTF (*Drop Tube Furnace*), incluindo as múltiplas resistências à taxa de reação de uma partícula que são: resistência de difusão do oxigênio na fase gasosa, resistência de difusão do oxigênio na camada de cinzas e resistência cinética (taxa de reação finita). Através da modelagem numérica, pretende-se obter resultados comparativos a experimentos e simulações realizadas em outros estudos para validar o modelo. Em seguida, o efeito da camada de cinzas será avaliado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Buscando obter os parâmetros cinéticos para a queima de carvão, Ballester e Jimenez (2005) realizaram um experimento em um DTF, que consistia na alimentação do equipamento com partículas de carvão antracito, de diâmetro constante, e coleta das amostras queimadas em diferentes tempos de residência no forno. O ensaio foi reproduzido computacionalmente e obteve valores para os coeficientes pré-exponencial e energia de ativação.

Zimmer, em 2012, construiu um modelo numérico para um forno DTF que foi capaz de reproduzir numericamente o processo de queima de carvão obtido por Ballester e Jimenez em 2005. O modelo assume a combustão homogênea em todo o volume da partícula, não contemplando a formação de uma camada de cinzas sobre a superfície do carvão, tampouco a difusão das espécies químicas através dessa camada.

Abdel-Hafez, 1988, realizou um estudo utilizando o modelo da diminuição do núcleo, considerando a formação de cinzas. Analisando partículas de diâmetros superiores a 3 milímetros, verificou que permanecia um diâmetro não oxidado internamente à camada de cinza, mesmo para grandes tempos de queima, e que este efeito é diretamente proporcional ao raio da partícula.

Em 2007, Canò et al. estudaram a formação de cinzas computacionalmente, percebendo que as temperaturas internas do modelo foram 50K superiores a quando se desconsidera a cinza, e que a difusividade na cinza é dominante em grande parte do processo, sendo inferior à difusão na camada de filme no início e à cinética no final da reação para partículas de 6,3 milímetros.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. DROP TUBE FURNACE

O presente trabalho se baseia no experimento conduzido por Ballester e Jimenez, 2005, realizado em um DTF, que consiste em um tubo aquecido, continuamente alimentado por pequenas partículas de carvão arrastadas por um gás injetado. Também conhecido como forno de queda livre, o equipamento é utilizado para obter uma condição de temperatura constante para a reação, o que permite determinar diversos parâmetros da combustão.

Dentre as varias configurações possíveis do DTF, o ensaio citado usou a configuração da figura 3.1. Observa-se que o aquecimento é produzido por resistências elétricas distribuídas, dentro das camadas de isolamento, que envolvem o tubo cerâmico de 78 mm de diâmetro e 1,6 m de comprimento. Os termopares presentes permitem o ajuste e uniformidade da temperatura em toda a extensão de sua parede, no valor máximo de 1773K.

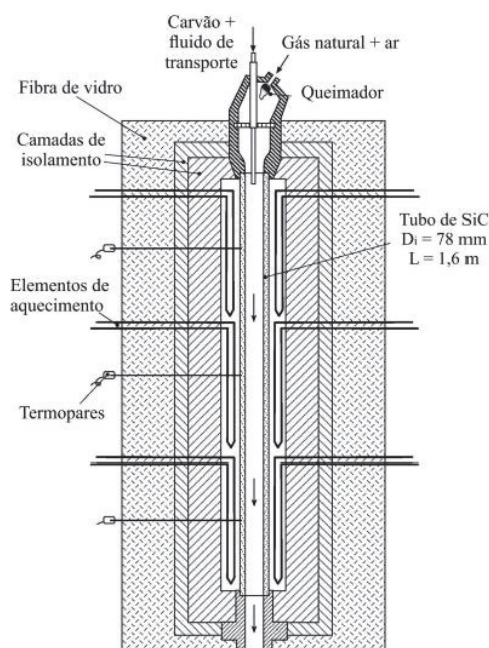


Figura 3.1 – Forno de queda livre esquematizado  
(Fonte: Zimmer, 2012)

Após entrar no forno, as partículas iniciam o processo de combustão, conforme descrito no modelo abaixo, e podem ser coletadas em qualquer posição, dependendo do tempo de residência especificado para análise.

## 3.2. MODELOS

### 3.2.1. COMBUSTÃO

Segundo Coelho e Costa, 2007, o processo de combustão de sólidos apresenta três etapas: secagem, devolatilização do resíduo carbonoso (*char*) e oxidação do *char* e da matéria volátil. Esses passos não são necessariamente sequenciais e podem, inclusive, ocorrer simultaneamente.

A primeira etapa, que é a secagem e aquecimento das partículas, se inicia quando a temperatura no carvão atinge 378K, possibilitando a troca de fase da umidade. Este fenômeno é endotérmico e depende da dimensão da partícula, difusividade do vapor (dentro e fora da partícula), condutividade térmica das fases sólida e líquida, entre outros fatores.

A segunda etapa da combustão é a devolatilização, que se refere à liberação de matéria volátil, constituída principalmente por H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e Hidrocarbonetos leves (sobretudo CH<sub>4</sub>) e pesados. O processo começa a partir de temperaturas entre 623K e 673K e depende diretamente tanto da temperatura, quanto da taxa de aquecimento. Esses gases formados, segundo Haseli et al., 2011, envolvem o resíduo carbonoso resultante e dificultam a difusão do oxigênio até a partícula.

A terceira etapa é a oxidação do *char* e da matéria volátil. A combustão do resíduo carbonoso é um processo complexo que envolve transporte de oxigênio e monóxido de carbono até a superfície, reação de oxidação heterogênea entre o gás e o carbono sólido e transporte dos produtos da reação para longe da partícula.

### 3.2.2. MODELO DE CAMADA SIMPLES PARA COMBUSTÃO DE UMA PARTÍCULA

O modelo da camada simples assume o mecanismo cinético das reações entre carbono e oxigênio, de um passo, representada pela equação 3.1, e das difusões de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> no filme formado pelos gases



A figura 3.2 apresenta a variação da temperatura e das concentrações com relação ao raio da partícula. A partir do gráfico, verifica-se que internamente a partícula se mantém a uma temperatura constante e igual à da superfície, ocorrendo uma diminuição conforme se distancia da região de reação. A concentração de oxigênio tem um decaimento exponencial desde a atmosfera não perturbada, difundindo pelo filme de gases, até a interface onde é consumido. Já a concentração de CO<sub>2</sub> tem seu valor máximo na interface e decai ao se afastar da partícula.

Segundo Coelho e Costa, 2007, este modelo apresenta limitações quando consideradas suas simplificações. As hipóteses são listadas abaixo:

- O processo é quase estacionário;
- A partícula é esférica e a reação ocorre num meio em repouso, infinito e que contém apenas oxigênio e gás inerte;
- Os gases presentes são apenas oxigênio, dióxido de carbono e gás inerte;
- Os gases não difundem para dentro da partícula carbonosa;
- A temperatura da partícula é uniforme;
- Ao reagir com o oxigênio o núcleo carbonoso produz CO<sub>2</sub>.



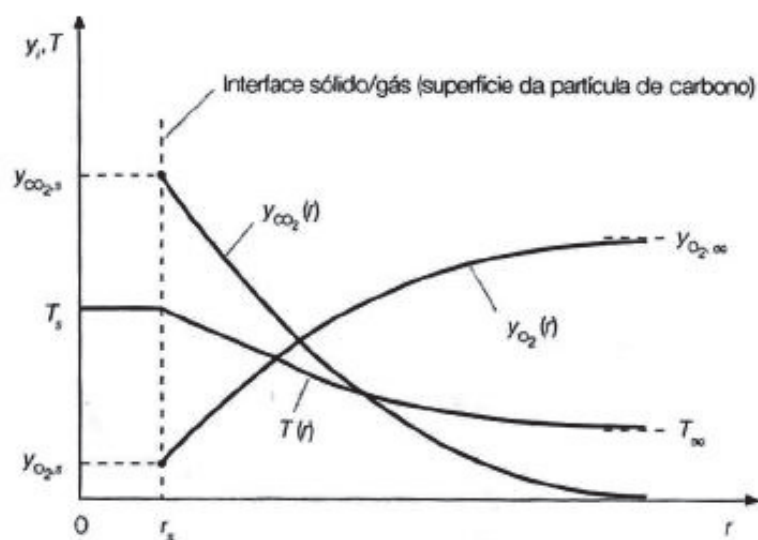


Figura 3.2 – Variação da temperatura e das concentrações de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> desde a interface da partícula até o infinito. (Fonte: Coelho e Costa, 2007)

Sendo assim, a vazão mássica de carbono é igual à diferença entre as vazões mássicas de monóxido de carbono e de oxigênio em qualquer ponto ao redor da partícula, conforme equação 3.2:

$$\dot{m}_c = \dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{O_2} \quad (3.2)$$

onde,  $\dot{m}$  é a vazão mássica (kg/s) da respectiva espécie química. Seguindo as seguintes relações estequiométricas,

$$\dot{m}_{O_2} = S_{O_2,CO_2} \dot{m}_c \quad (3.3)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = (S_{O_2,CO_2} + 1) \dot{m}_c \quad (3.4)$$

onde,  $S_{O_2,CO_2}$  é a relação da massa de O<sub>2</sub> por massa de C para a formação de CO<sub>2</sub>.

As equações apresentadas por Coelho e Costa, 2007, não apresentam a formação da camada de cinzas observadas em experimentos, então, o modelo da diminuição do núcleo foi incluído e as equações foram rededuzidas.

### 3.2.3. MODELO DE DIMINUIÇÃO DO NÚCLEO

Segundo Levenspiel (1999), o modelo de diminuição do núcleo, também chamado de *Shrinking Core Model* (SCM), consiste na formação de uma camada de cinzas após a reação com o núcleo carbonoso, sendo assim, a zona de reação encolhe, movimentando-se para a parte interna da partícula, conforme a figura 3.3.

O mesmo autor relata que estudos conduzidos demonstram que o modelo da diminuição do núcleo (SCM) se aproxima com maior precisão à realidade quando comparado ao modelo de conversão progressiva (*Progressive Conversion Model* - PCM).

As cinzas são, em sua grande maioria, uma mistura de óxidos de Fe, Zn, K, Na, Al, Ca, Mg e Si, segundo Souza-Santos, 2004, e afetam a reação de oxidação do carvão. De acordo com Smoot e Smith, 1985, esses óxidos são inertes e altamente porosos. Os altos teores de

cinzas no carvão nacional apontam para uma importante contribuição da resistência de difusão na cinza que deve ser considerada.

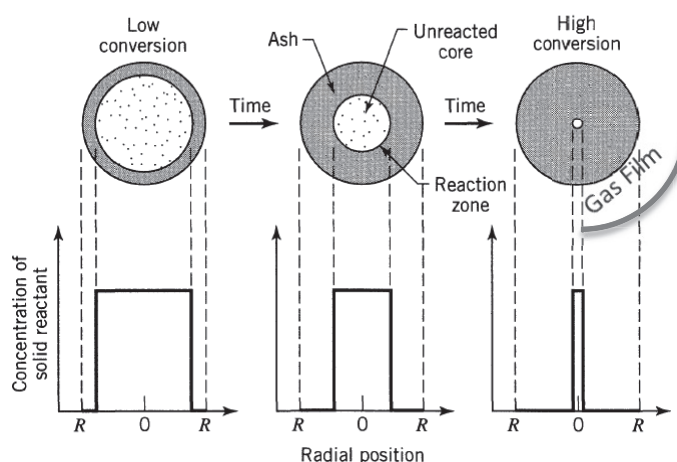


Figura 3.3 – Modelo do sumidouro de núcleo com três estágios de oxidação. A produção de cinza (*ash*) cria uma resistência à reação ao se depositar na superfície e aumenta conforme o núcleo reage. No último estágio a indicação do filme de gás formado pelos gases produzidos. (Fonte: Adaptado de Levenspiel, 1999)

Para a modelagem da diminuição do núcleo carbonoso usa-se o modelo de Smith, 1971a e 1971b, onde o diâmetro ( $d$ , em metros) se relaciona com a fração não queimada ( $U$ ), que é a quantidade de matéria que pode reagir,

$$d_p = d_{p,0}(U)^\alpha \quad (3.5)$$

onde,  $d_p$  é o diâmetro da partícula (m),  $d_{p,0}$  o diâmetro inicial (m) e  $U$  calculada como,

$$U = \frac{C+V}{C^0+V^0} \quad (3.6)$$

onde,  $C$  é a fração mássica de carbono,  $V$  a fração mássica de voláteis e  $C^0$  e  $V^0$  são os valores no início da injeção de gases no DTF.

Nestes casos, o parâmetro  $\alpha$  foi determinado como 0,33 para permitir a redução do núcleo e impor que as reações heterogêneas ocorram apenas na superfície, não ocorrendo difusão para o interior da partícula. Desta forma, também, considera-se que a massa específica da partícula permanece a mesma.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. EQUAÇÕES DA REAÇÃO

Através da utilização dos modelos da diminuição do núcleo e da camada simples, as equações podem ser deduzidas incluindo a parcela de cinzas produzida pela reação. Esta camada depositada sobre o núcleo carbonoso cria uma nova resistência para a difusão de  $O_2$  e, conseqüentemente, para a reação. Portanto, existem três regiões distintas que devem ser consideradas, conforme figura 3.3, o filme formado pelos gases ao redor da partícula, a camada de cinzas e a taxa de reação superficial do carbono.

#### 4.1.1. DIFUSÃO NO FILME

Para a solução da difusão no filme de gases formados pela reação tem-se que o fluxo é contrário à orientação do raio e é definido como:

$$\frac{\dot{m}_{O_2}}{4\pi r^2} = -\rho Y_{O_2} \bar{U}_r - \rho Y_{O_2} V_{r,O_2} \quad (4.1)$$

onde,  $r$  é o raio da partícula (m),  $\rho$  é a massa específica dos gases ( $\text{kg/m}^3$ ),  $Y_{O_2}$  é a fração mássica do  $O_2$ ,  $\bar{U}_r$  é a velocidade média dos gases (m/s), e  $V_{r,O_2}$  é a velocidade de difusão do oxigênio (m/s).

O primeiro termo considera o fluxo convectivo e o segundo, o difusivo. Ao assumir-se a lei de Fick e reescrever a equação, tem-se:

$$\frac{\dot{m}_{O_2}}{4\pi r^2} = \frac{-Y_{O_2} \dot{m}}{4\pi r^2} + \rho D_{O_2}^M \frac{dY_{O_2}}{dr} \quad (4.2)$$

onde,  $D_{O_2}^M$  é a difusividade do oxigênio ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) no filme de gases. Utilizando a igualdade 3.3, e sabendo que a vazão líquida é a vazão de carbono, visto que o oxigênio entra e sai do filme, tem-se que, isolando a vazão de carbono:

$$\dot{m}_c = \left( \frac{4\pi r^2}{S_{O_2.CO_2} + Y_{O_2}} \right) \rho D_{O_2}^M \frac{dY_{O_2}}{dr} \quad (4.3)$$

Ao integrar-se a equação 4.3, com os limites de concentração de oxigênio na camada de cinza ( $Y_{O_2}^a$ ) para  $r=R_a$  e de  $O_2$  no infinito ( $Y_{O_2}^\infty$ ) para  $r=R_\infty$ , obtém-se a expressão para o cálculo da vazão de carbono:

$$\dot{m}_c = 4\pi R_a \rho D_{O_2}^M \ln \left( \frac{S_{O_2.CO_2} + Y_{O_2}^\infty}{S_{O_2.CO_2} + Y_{O_2}^a} \right) \quad (4.4)$$

Nota-se que, no início da combustão, os raios da partícula e do núcleo reativo são iguais, pois ainda não ocorreu a formação de cinza. Após a reação inicial, segundo SCM, o raio da cinza é constante e igual ao raio inicial conforme ilustrado na figura 3.3.

#### 4.1.2. DIFUSÃO NA CAMADA DE CINZAS

Obtém-se a vazão na camada de cinza de forma análoga à difusão de filme, porém, a integração da equação 4.3 (considerando a difusividade do oxigênio na cinza) tem os limites de concentração de oxigênio na superfície carbonosa ( $Y_{O_2}^s$ ) para  $r=R_{sc}$  e  $Y_{O_2}^a$  para  $r=R_a$  gerando assim a expressão:

$$\dot{m}_c = \frac{4\pi \rho D_{O_2}^{de}}{\left( \frac{1}{R_{sc}} - \frac{1}{R_a} \right)} \ln \left( \frac{S_{O_2.CO_2} + Y_{O_2}^a}{S_{O_2.CO_2} + Y_{O_2}^s} \right) \quad (4.5)$$

onde,  $D_{O_2}^{de}$  é a difusividade do oxigênio na cinza ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

#### 4.1.3. REAÇÃO NO NÚCLEO

Para a obtenção da taxa de reação no núcleo reativo, segundo Coelho e Costa, 2007, deve-se assumir que a taxa de reação superficial é de primeira ordem em relação à concentração de  $O_2$  obtendo-se a equação 4.6:

$$\dot{r}_{SC} = k_c M_c [O_2]_{SC} \quad (4.6)$$

onde,  $M_c$  é a massa molecular do carbono (g/mol),  $[O_2]$  a concentração molar de  $O_2$  e  $k_c$  a constante de reação, calculadas como as equações 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$k = A_c \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T_{SC}}\right) \quad (4.7)$$

$$[O_2]_{SC} = \frac{P_{O_2 SC}}{R_u T_{SC}} = \frac{X_{O_2 SC} P}{R_u T_{SC}} = Y_{O_2} S \left(\frac{MP}{M_{O_2} R_u T_{SC}}\right) \quad (4.8)$$

onde,  $A_c$  é o fator pré-exponencial (m/s),  $E_a$ , a energia de ativação (J/mol),  $M_{mist}$  é a massa molecular da mistura (g/mol),  $M_{O_2}$ , a massa molecular do oxigênio (g/mol),  $R_u$ , a constante dos gases (J/mol.K) e  $T$ , a temperatura dos gases (K), neste modelo igual à temperatura a superfície do tubo. Sendo a relação entre as taxas de reação superficial ( $R_{sc}$ ) e de combustão ( $\dot{m}_c$ ) definida como a equação 4.9, pode-se chegar à equação 4.10:

$$\dot{m}_c = \dot{r}_{sc} 4\pi R_{SC}^2 \quad (4.9)$$

$$\dot{m}_c = 4\pi R_{SC}^2 k_c M_c \frac{M_{mist}}{M_{O_2}} \frac{P}{R_u T_{SC}} Y_{O_2} S \quad (4.10)$$

Para obter a taxa de reação poder-se-ia resolver o sistema de equações 4.4, 4.5 e 4.10. Entretanto, tem-se como resultado uma equação não linear. Utiliza-se o análogo elétrico como forma mais conveniente de determinar  $\dot{m}_c$ .

#### 4.2. ANÁLOGO ELÉTRICO

Considerando que existe uma diferença de potencial entre as concentrações de  $O_2$  e resistências impostas à difusão e reação, pode-se utilizar o análogo elétrico, conforme a figura 4.1, para calcular a taxa de reação. Como o fluxo de massa é constante, em todas as regiões, obtém-se equações para as diferentes fronteiras.

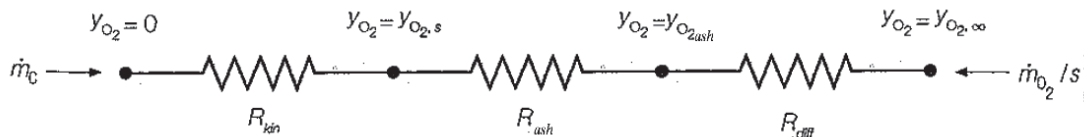


Figura 4.1 – Representação das três resistências, em série, do análogo elétrico, seguindo a taxa de  $O_2$ , resistência de difusão no filme, na cinza e cinética. Fonte: (Adaptado de Coelho e Costa, 2007)

Sendo assim obtém-se a equação 4.11, que indica a reação em todo o sistema.

$$\dot{m}_c = \frac{Y_{O_2 SC} - 0}{R_{kin}} = \frac{Y_{O_2 a} - Y_{O_2 s}}{R_{ash}} = \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2 a}}{R_{dif}} \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_c = \frac{Y_{O_2} - 0}{R_{kin} + R_{dif} + R_{ash}} \quad (4.12)$$

Deve-se, então, transformar as equações para utilizar o conceito. A taxa na zona de reação pode ser calculada como:

$$\dot{m}_c = \frac{Y_{O_2}^{sc-0}}{R_{kin}} \quad (4.13)$$

onde,  $R_{kin}$  é a resistência cinética (s/Kg) e é calculada como:

$$R_{kin} = \frac{M_{O_2} R_u T_{sc}}{4\pi R_{sc}^2 k_c M_c M_{mist} P} \quad (4.14)$$

Para o cálculo das resistências difusiva e da cinza parte-se das equações 4.4 e 4.5, que exigem uma manipulação matemática para resolver o logaritmo natural. Redefinindo o argumento, aplicando a expansão em série de Taylor e desprezando os termos de maior ordem, conforme Coelho e Costa, 2007, pode-se linearizar as equações 4.4 e 4.5.

Tem-se para o trecho da difusão na cinza, a relação entre as concentrações e a resistência da camada de cinza como sendo:

$$\dot{m}_c = \frac{Y_{O_2}^a - Y_{O_2}^s}{R_{ash}} \quad (4.15)$$

onde,  $R_{ash}$  é calculado como:

$$R_{ash} = \frac{(S_{O_2.CO_2} - Y_{O_2}^s) \left( \frac{1}{R_{sc}} - \frac{1}{R_a} \right)}{4\pi \rho D_{O_2}^{de}} \quad (4.16)$$

Analogamente, pode-se definir na difusão do filme a equação 4.17:

$$\dot{m}_c = \frac{Y_{O_2} - Y_{O_2}^a}{R_{dif}} \quad (4.17)$$

onde,  $R_{dif}$  é calculado como

$$R_{dif} = \frac{S_{O_2.CO_2} - Y_{O_2}^a}{4\pi R_a \rho D_{O_2}^M} \quad (4.18)$$

Tem-se assim, novamente, um sistema de três equações que pode ser resolvido para encontrar a taxa de reação utilizando iterações.

### 4.3. PROGRAMAÇÃO

Para realizar-se o cálculo da taxa de reação, e ainda, a conservação de massa e de energia do sistema, Zimmer, 2012, desenvolveu um código em FORTRAN que obtêm esses valores através de iterações nos volumes de controle. Esta rotina foi então alterada, no presente trabalho, para inclusão da resistência de cinzas. As equações de taxa de reação foram substituídas pelas expressões deduzidas pela teoria da diminuição do núcleo. Consequentemente, novas variáveis foram incluídas, como raio e concentração de  $O_2$  do núcleo de carbono.

Nota-se que, as incógnitas para o cálculo da taxa de reação da equação 4.12 são o raio do núcleo de carbono e as concentrações de oxigênio na camada de cinza e no núcleo reativo. Portanto, para facilitar o cálculo, é utilizada uma aproximação do valor da concentração na camada de cinza como sendo a concentração calculada por Zimmer, 2012, ou seja, o valor obtido sem cinzas serve para iniciar as iterações no volume e buscar a convergência.

O comprimento do tubo foi dividido em 10 mil (volumes) e 10 iterações em cada passo para cálculo da partícula percorrendo, inicialmente, os 1,6 metros da sua extensão. Ao introduzir as condições iniciais, tais como temperatura de parede do forno, diâmetro da partícula, composição do carvão, entre outros, o programa inicia calculando vazões e as

propriedades térmicas. Com esses valores, calcula-se as resistências e concentrações de  $O_2$  para poder-se determinar a taxa de reação. Finalmente, foi feito o balanço de massa e energia. Após a convergência, foi calculado um novo volume.

Foram utilizados os parâmetros conforme o experimento de Ballester e Jimenez, 2005, que geraram os resultados a seguir.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. VERIFICAÇÃO

A simulação foi feita com os mesmos dados de entrada de Zimmer, 2012, com o intuito de verificar o acréscimo da resistência de cinza na combustão de partículas, sendo a concentração de oxigênio inicial, no infinito, de  $8,13 \times 10^{-2}$ . Como é possível perceber, na figura 5.1 as curvas de fração não queimada são bastante próximas, para a temperatura utilizada, e tem um valor de 0,14 para a fração não queimada ao final do tubo de 1,6 metros.

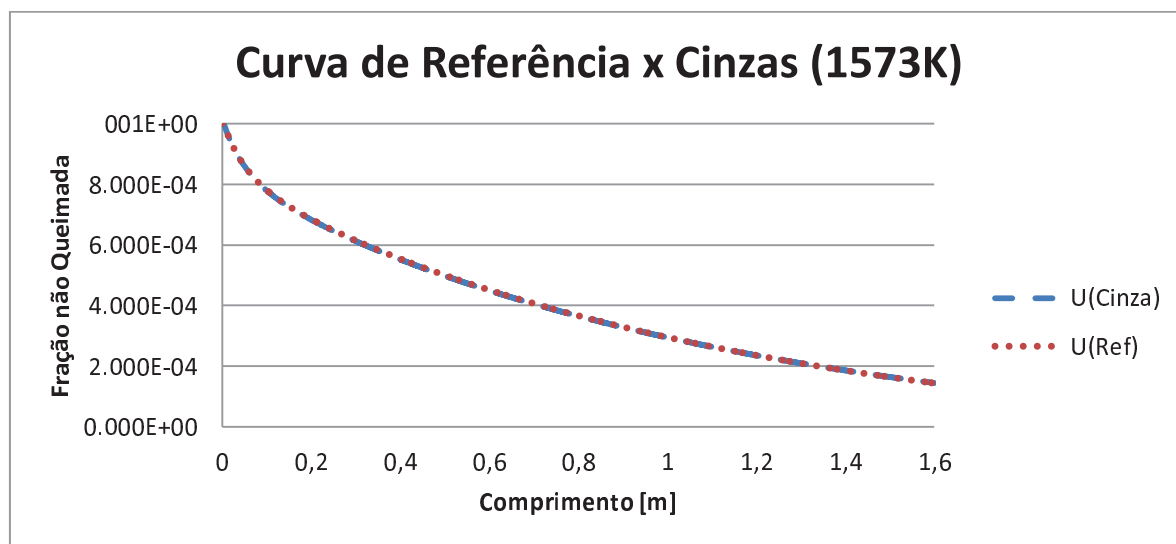


Figura 5.1 – Comparação das frações não queimadas entre as curvas de referência e do programa para a temperatura de parede de 1573K e um diâmetro de partícula de 52,2 $\mu$ m.

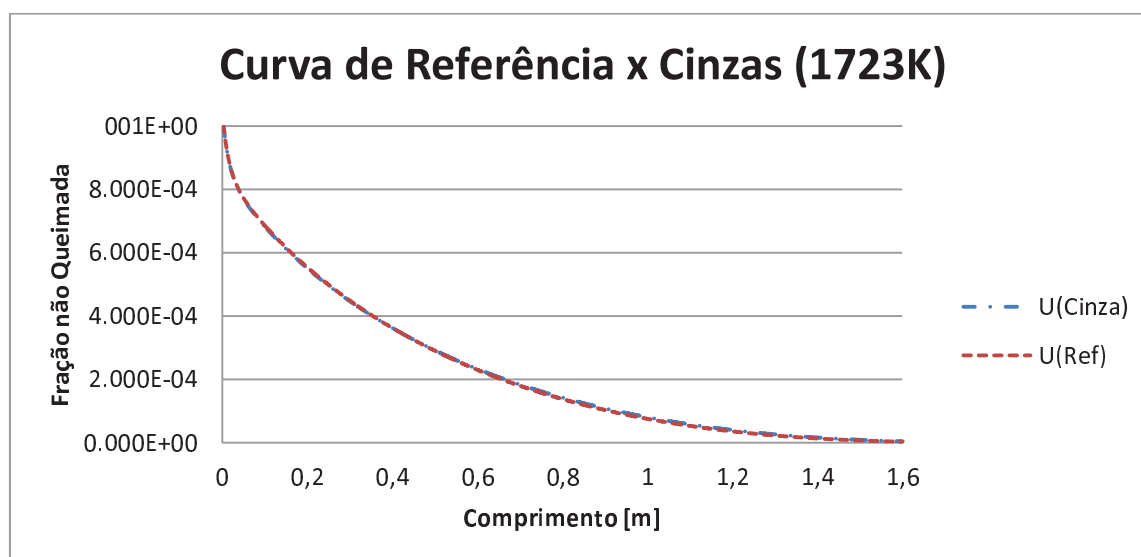


Figura 5.2 – Comparação das frações não queimadas entre as curvas de referência e do programa para a temperatura de parede de 1723K e um diâmetro de partícula de 52,2 $\mu$ m.

Da mesma maneira, pode-se perceber a proximidade das curvas ao aumentar a temperatura das paredes para 1723K, conforme figura 5.2. Em ambos os casos, a partícula foi totalmente consumida ao final do mesmo percurso.

Para os casos de pequenas partículas, autores como Coelho e Cosa, 2007, e Ballester e Jimenez, 2005, desconsideram a formação da camada de cinzas para simplificação da análise, e isto vai de encontro dos dados obtidos pela análise numérica que produziu menos de 0,1% de diferença no valor final da fração não queimada. Pode-se, assim, considerar que o programa apresenta coerência com a literatura.

Sendo assim, o programa apresenta capacidade de analisar casos diferentes do experimento. Com a possibilidade de variação dos parâmetros de entrada, é possível avaliar a necessidade da consideração da camada de cinzas, o comportamento do carvão nacional, a variação da atmosfera (e, portanto, das concentrações), as temperaturas e outros parâmetros. Os dois primeiros casos são avaliados a seguir.

## 5.2. ANÁLISE DE CASOS

### 5.2.1. CAMADA DE CINZA

O diâmetro da partícula foi variado a fim de determinar a necessidade da consideração da resistência da camada de cinzas à reação, formada a partir da queima de carvão, já que para diâmetros pequenos, essa resistência pode ser desconsiderada. O comprimento do tubo nessas situações foi prolongado para 10 metros para poder analisar os efeitos da cinza.

Ao aumentar-se o raio em 100 vezes (partícula de 0,03mm para 3mm) e utilizando a temperatura de 1573K, a resistência de cinza passou a ter valores próximos as outras resistências, como pode-se perceber na figura 5.3, porém, permanece sendo menor. Apesar desse valor ser inferior existe uma contribuição para o cálculo da taxa de reação, pois apresenta a mesma ordem de grandeza das outras variáveis.

Neste caso, observa-se, também, que a fração não queimada, apresentada na figura 5.5, tende a permanecer em 83%, ou seja, existe um diâmetro mínimo de núcleo reativo que permanece não oxidado mesmo após longos tempos de permanência no forno. Analisando as concentrações de oxigênio, nota-se que o valor na superfície carbonosa é cinco vezes menor que a concentração no infinito, o que dificulta a reação. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Abdel-Hafez, 1988.

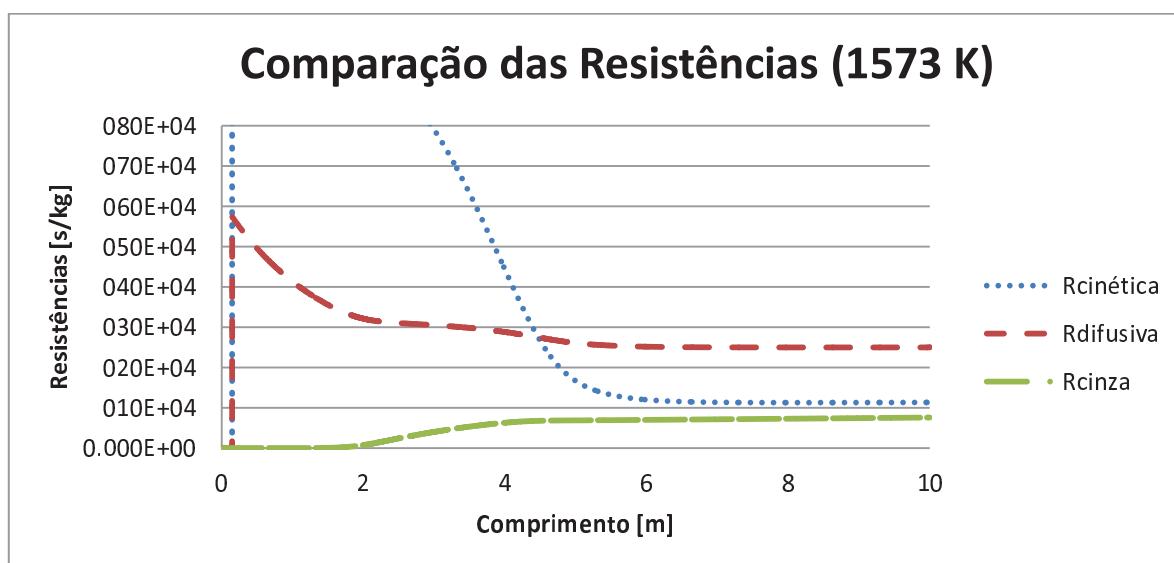


Figura 5.3 – Variação das resistências na queima de partículas de 3mm de raio e temperatura de 1573K.

Realizando-se a mesma abordagem para a temperatura de 1723K, observa-se na figura 5.4 que para uma partícula de 0,3mm de raio a formação da camada de cinzas em volta do núcleo reativo deve ser considerada, pois possui valores próximos à resistência dominante no processo.

Os altos valores iniciais, em ambos os casos, da resistência cinética e da difusão, devem-se ao tempo que a partícula leva para se aquecer, se desumidificar e devolatilizar.

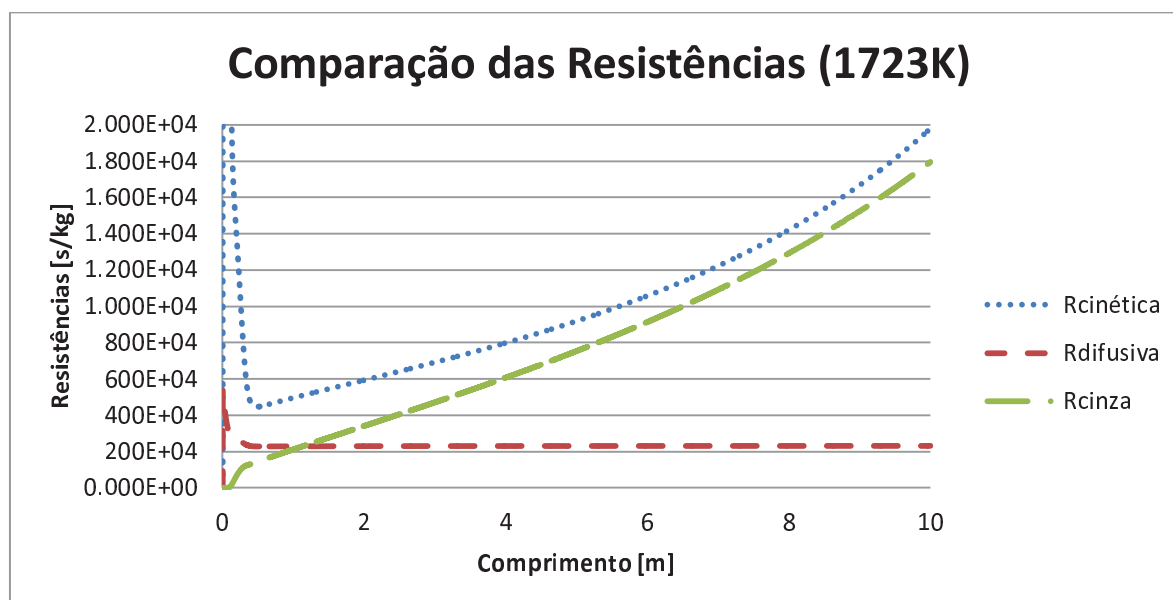


Figura 5.4 – Variação das resistências na queima de partículas de 0,3mm de raio e temperatura de 1723K.

### 5.2.2. CARVÃO BRASILEIRO

O carvão brasileiro, segundo o Ministério Brasileiro de Minas e Energia (2011), apresenta uma composição betuminosa com 40% de cinzas (material inerte). Estes valores foram introduzidos no programa e para uma temperatura de 1573K e, variando-se o raio, foi gerada a figura 5.5.

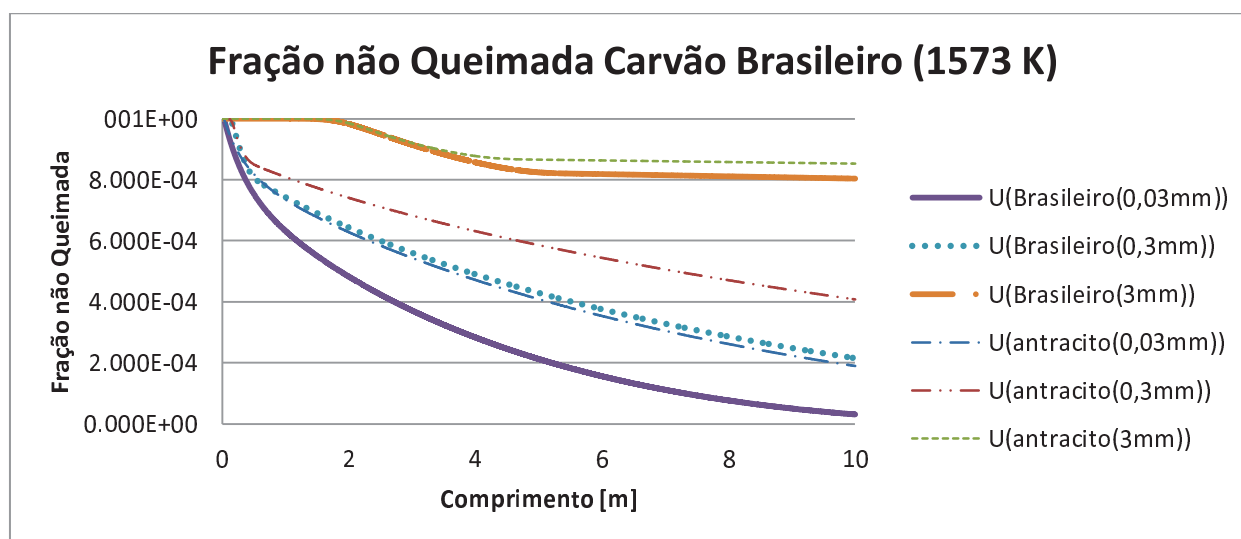


Figura 5.5 – Análise do carvão brasileiro e antracito na queima a 1573 K com a variação do raio da partícula.



Como pode-se observar, o carvão brasileiro tem a fração não queimada inferior ao antracito nos três casos. Isso ocorre devido ao fato do carvão betuminoso apresentar menos carbono e, portanto, ter uma queima mais rápida mesmo com a resistência de cinzas sendo maior. Percebe-se, também, a mesma tendência de permanência de um diâmetro não queimado constante. Ao analisar a influência das resistências, nota-se que a resistência de cinza tem um valor superior no carvão brasileiro, quando comparado ao carvão antracito, devido ao superior conteúdo de cinzas, enquanto as outras resistências continuam com os mesmos valores.

Na figura 5.6, observa-se a fração não queimada na temperatura de 1723K. Novamente, esta composição apresenta uma queima mais rápida, inclusive esgotando-se logo após a metade do tubo para o raio de  $30\mu\text{m}$ . O valor constante no início do processo (em ambas as temperaturas) para partículas de 3mm, novamente, explica-se pelo aquecimento da partícula, o que retarda o início do processo.

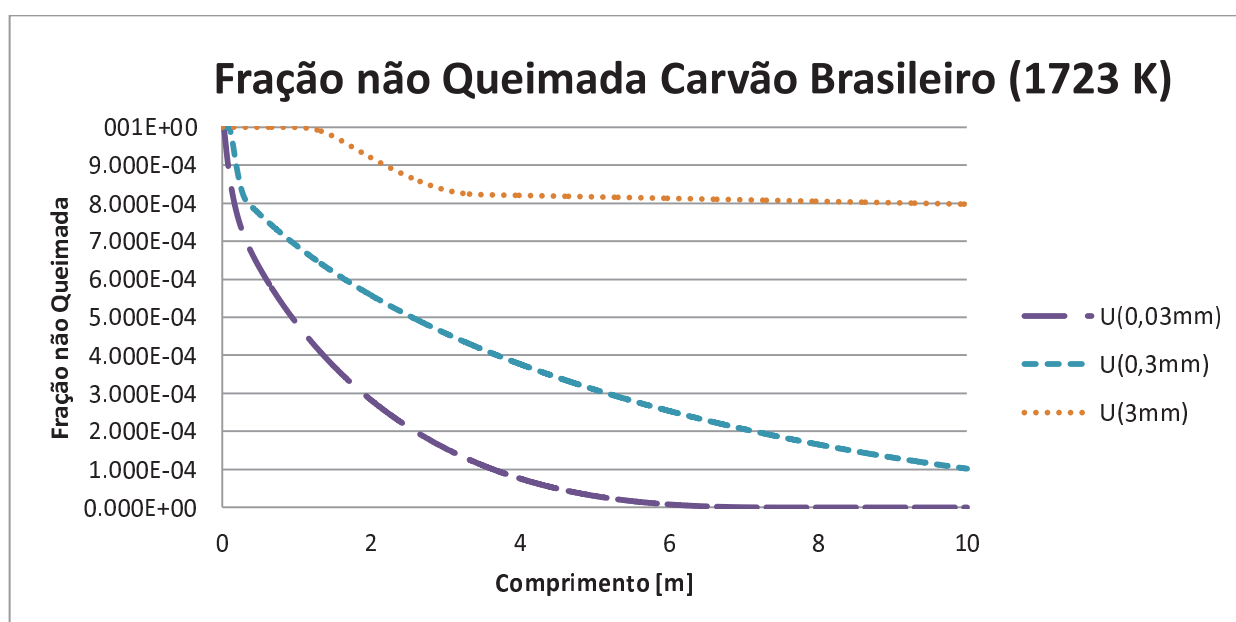


Figura 5.6 – Análise do carvão brasileiro na queima a 1723 K com a variação do raio da partícula.

Todos os resultados apresentados foram obtidos para um valor de difusividade do oxigênio na cinza de acordo com Canò, et al., 2007, porém, este valor pode variar com a temperatura ou composição do carvão. Sendo assim, uma análise de sensibilidade foi realizada.

### 5.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

O valor de  $1,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  para a difusividade de  $\text{O}_2$  na cinza, próximo das temperaturas de análise, foi encontrado na literatura (Canò, et al., 2007). Outro valor encontrado foi o de Cammarota et al, 2005, que apresentou um valor de  $6,14 \times 10^{-5}$ . Portanto, para garantir a correta escolha da ordem de grandeza do parâmetro foram utilizados 5 valores para determinar a importância desta variável.

Variando os valores de  $1 \times 10^{-2}$  até  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , pode-se gerar a figura 5.7 para a fração não queimada. Percebe-se que, conforme se diminui o valor, isto é, tornando a cinza menos porosa e restringindo o fluxo de oxigênio, a partícula apresenta um valor maior de fração não queimada. Este resultado já era esperado, porque segundo a equação 4.18, a taxa de reação é inversamente proporcional à difusividade na cinza.

Observa-se na figura 5.7, que para este tamanho de partícula, valores acima de  $1 \times 10^{-5}$ , ou seja, facilitando-se a difusão do oxigênio, o valor se aproxima do encontrado por Zimmer, 2012 assim como visto na figura 5.1. Pode-se explicar essa convergência pela baixa participação da resistência de cinza no cálculo da fração não queimada por ser um valor muito menor que a resistência cinética como visto anteriormente. A mesma tendência pode ser observada na temperatura de 1723K.

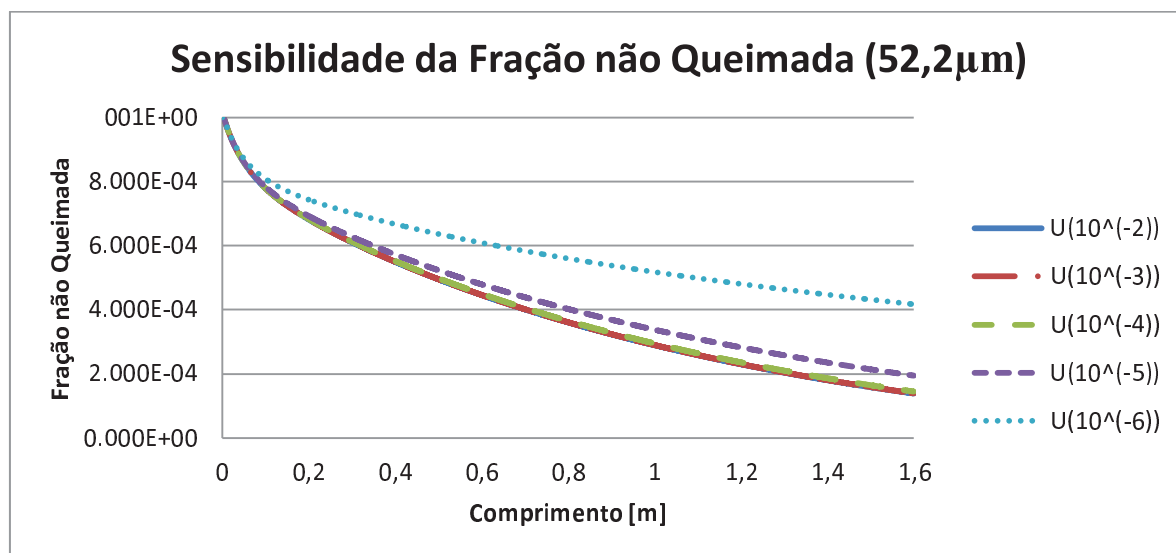


Figura 5.7 – Sensibilidade da fração não queimada à variação da difusividade de  $O_2$  na cinza para partículas de  $52,2\mu m$  para temperatura de 1573K.

A análise foi repetida para o caso de partículas com 3mm, visto que, neste caso, a resistência da camada de cinza tem uma maior relevância. O resultado pode ser visto na figura 5.8. Ao utilizar um valor reduzido da difusividade, a curva de fração não queimada se estabiliza no valor de 85%, provocando o aumento o diâmetro do núcleo não queimado em comparação com os resultados da figura 5.5. Conforme o valor do parâmetro cresce, a curva apresenta uma tendência de diminuição, porém, mesmo após percorrer os 10 metros do tubo, permanecendo quase 30 segundos no processo de queima, a diferença entre os valores foi de 2%.

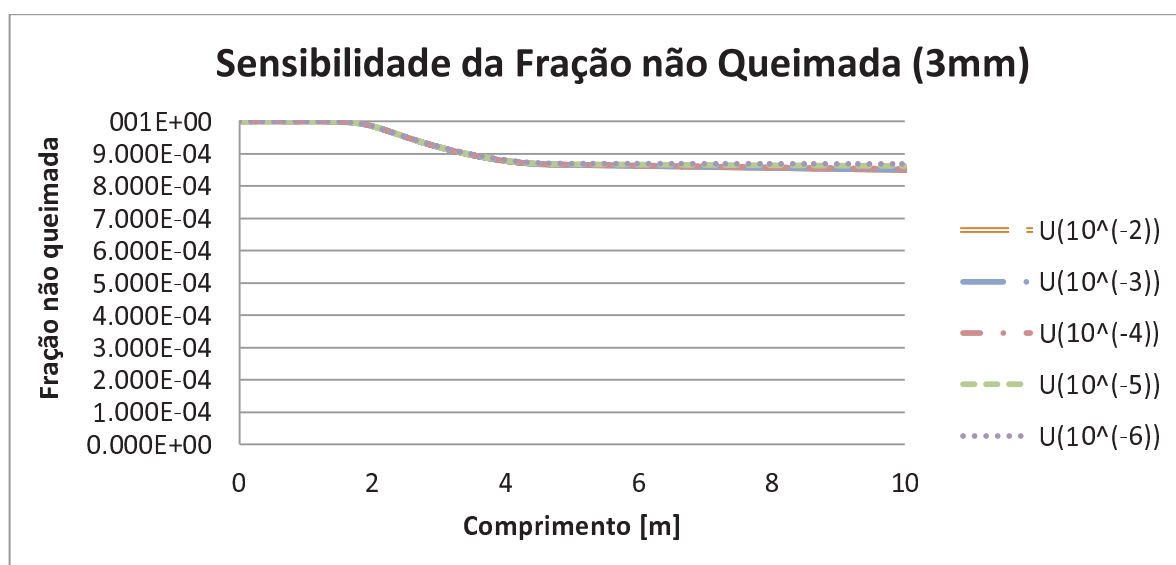


Figura 5.8 – Sensibilidade da fração não queimada de uma partícula de 3mm com uma temperatura de 1573K.

Novamente, os valores altos da difusividade tem um limite, que estão relacionados com a relevância da resistência de cinza quando comparada com as outras. Comparando os dois casos, percebe-se que a sensibilidade do valor da difusividade é menor para partículas grandes.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a inclusão da resistência de cinzas no programa foram considerados satisfatórios. A análise numérica demonstrou convergir para os valores experimentais e do programa sem a resistência de cinza quando simulada uma partícula com 52,2 $\mu$ m, visto que para pequenos diâmetros a camada pode ser desconsiderada.

Sendo assim, o programa pode ser utilizado para complementar e auxiliar experimentos de queima de carvão em DTFs. Como a simulação computacional necessita de custo e tempo de processamento pequenos, parâmetros como ponto de coleta da partícula, temperatura e concentração dos gases podem ser inferidos nessa simulação. A consideração da camada de cinzas também é um fator de estudo, visto que conforme se aumentou o tamanho da partícula, a resistência de cinzas tornou-se relevante e não pode ser desprezada no processo. Para a temperatura de 1573K o raio de 3mm demonstrou valores de mesma ordem para as três resistências, já quando se elevou a temperatura, dimensões de 0,3mm para o raio, demonstraram valores, da resistência de cinzas, que não podem ser descartados.

A variação da composição do carvão também produziu resultados em que as cinzas afetam a reação. A simulação do carvão nacional (betuminoso), que contém grande quantidade de matéria inerte, demonstrou uma queima mais rápida que o antracito, devido ao baixo conteúdo de carbono, e valores de resistência de cinzas maiores.

Quando comparados à literatura, todos os resultados foram aceitáveis e demonstraram concordância qualitativa. Quanto à sensibilidade do programa, o principal aspecto é a difusividade do oxigênio, valor retirado de experimentos anteriores, que foi considerado constante. Essa consideração não é realista, visto que a porosidade se altera com a temperatura. A grande variação feita no parâmetro proporcionou pequenas diferenças em partículas grandes, mesmo para elevados tempos de residência. A sensibilidade tende a aumentar com a diminuição da partícula.

Sugere-se, para trabalhos futuros, a inclusão da variação da densidade da partícula, visto que a densidade não é igual à do Carbono e tampouco constante. Além disso, pode-se estudar o comportamento da difusividade do oxigênio na cinza, buscando a obtenção de valores cada vez mais próximos da realidade. Outra melhoria do presente modelo seria a consideração da reação no interior da partícula, não somente na superfície devido à penetração de oxigênio nos poros do *char*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Hafez, A. H. “**Simplified overall rate expression for shrinking-core bituminous char combustion**”, Chemical Engineering Science, vol. 43, n°4, pp 839-84, 1988.

Agência Nacional de Energia Elétrica, 2013, [http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf). Acessado em 02/11/2013.

Ballester, J., Jiménez, S. “**Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests**”, Combustion and Flame, vol. 142, pp 210-222, 2005.

Cammarota, A., Chirone, R., Salatino, P., Scala, F., Urciuolo, M. “**Attrition phenomena during fluidized bed combustion of granulated and mechanically dewatered sewage sludges**”, Proceedings of the Combustion Institute, vol. 30, pp 3017-3024, 2005.

Canò, G., Salatino, P., Scala, F. **“A single particle model of the fluidized bed combustion of a char particle with a coherent ash skeleton: Application to granulated sewage sludge”**, Fuel Processing Technology, vol. 88, pp 577-584, 2007.

CGEE 2012. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **“Carvão Mineral Nacional - Situação atual de dimensões de análise; Documento subsidiário para construção do Roadmap Tecnológico para Produção e Uso Limpo do Carvão Mineral Nacional”**. Acesso em 02/11/2013.

Coelho, P.; Costa, M.; **“Combustão”**, Orion, 1ª edição, 2007.

Furimsky, E. **“Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculation”**, Fuel Processing Technology, vol. 63, pp 29-44, 2000.

Haseli, Y., Oijen, J.A. van, Goey, L.P.H de. **“A detailed one-dimensional model of combustion of a woody biomass particle”**, Bioresource Technology, vol. 102, pp 9772-9782, 2011.

Internacional Energy Agency, 2008, <http://www.iea.org/topics/coal/>. Acessado em 02/11/2013.

Internacional Energy Agency, 2011, **“Medium-Term Coal Market Report”**, [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Medium\\_Term\\_Coal\\_Market\\_Report\\_2011.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Medium_Term_Coal_Market_Report_2011.pdf). Acessado em 02/11/2013.

Levenspiel, O.; **“Chemical Reaction Engineering”**, John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, 1999.

Ministério de Minas e Energia, 2013. **“Balanço Energético Nacional”**, [http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2\\_-\\_BEN\\_-\\_Ano\\_Base/1\\_-\\_BEN\\_Portugues\\_-\\_Inglxs\\_-\\_Completo.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf). Acessado em 02/11/2013.

Souza-Santos, M. L. de; **“Solid Fuels Combustion and Gasification – Modeling, Simulation, and Equipment Operation”**, Marcel Dekker, 1<sup>st</sup> edition, 2004.

Smith, I. W.; **“Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in temperature-range 1200-2270 degrees K”**, Combustion and Flame, v. 17, n. 3, p. 303-314, 1971a.

Smith, I. W.; **“Kinetics of combustion of pulverized semi-anthracite in temperature-range 1400-2200 degrees K”**, Combustion and Flame, v. 17, n. 3, p. 421-428, 1971b.

Smoot, L. D.; Smith, P. J; **“Coal Combustion and Gasification”**, Plenum Press, 1985.

Zimmer, L. **“Modelagem da Combustão de Carvão em um Forno de Queda Livre”**, 2012.