

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DE DESVOLATILIZAÇÃO DE CARVÃO  
MINERAL EM DTF

por

Carlos Henrique Lauermann

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 de 2019.

#### CIP - Catalogação na Publicação

Lauermann, Carlos Henrique  
ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DE DESVOLATILIZAÇÃO  
DE CARVÃO MINERAL EM DTF / Carlos Henrique Lauermann.  
-- 2019.  
27 f.  
Orientador: Thamy Cristina Hayashi.  
  
Coorientador: Daniela Andresa Mortari.  
  
Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de  
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto  
Alegre, BR-RS, 2019.  
  
1. Desvolatilização. 2. Carvão mineral. 3.  
Modelagem numérica. 4. Cinética química. 5. DTF. I.  
Hayashi, Thamy Cristina, orient. II. Mortari, Daniela  
Andresa, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carlos Henrique Lauermann

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DE DESVOLATILIZAÇÃO DE CARVÃO  
MINERAL EM DTF

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

Prof. Mário Roland Sobczyk Sobrinho  
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Energia e Fenômenos de Transporte

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Thamy Cristina Hayashi

Co-orientadora: Dra. Daniela Andresa Mortari

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Francis Henrique Ramos França

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Porto Alegre, dezembro de 2019.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmã e família, agradeço todo amor e suporte até aqui. Dedico com muito carinho o resultado deste trabalho.

Aos professores e professoras, sou imensamente grato pela aprendizagem e orientação em minha trajetória.

*A persistência é o caminho do êxito.*

*Charles Chaplin*



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – 2019

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DE DESVOLATILIZAÇÃO DE  
CARVÃO MINERAL EM DTF

**Lauermann, Carlos Henrique**  
carloslauermann@hotmail.com

**Resumo.**

*O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de desvolatilização de um carvão brasileiro a fim de aumentar o entendimento do processo de combustão e apoiar o desenvolvimento de ferramentas e processos mais eficientes no uso desse combustível. O estudo da desvolatilização foi feito experimentalmente utilizando-se um reator de queda livre (DTF), em atmosfera de nitrogênio, para cinco temperaturas e diferentes tempos de residência. A análise do resíduo carbonoso gerado foi feita por meio de técnicas termogravimétricas (TGA). A menor temperatura em que a desvolatilização ocorreu foi 670°C e a maior desvolatilização em 1100°C. No desenvolvimento do estudo numérico, foi empregado um modelo físico-matemático unidimensional, transiente para determinar parâmetros cinéticos para cinética de Arrhenius e Arrhenius modificada. Os resultados mostraram que a cinética de Arrhenius representa melhor o comportamento tanto para baixas temperaturas (BT) como para altas temperaturas (AT). Os parâmetros cinéticos obtidos são  $E_v = 1,1559 \cdot 10^5$  J/mol,  $A_v = 2,5948 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> para BT e  $E_v = 1,3081 \cdot 10^5$  J/mol,  $A_v = 3,2459 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> para AT.*

**Palavras-chave:** Desvolatilização, carvão mineral, modelagem numérica, cinética química, DTF.

**Abstract.**

*The objective of this work was to evaluate the devolatilization process of a Brazilian coal in order to increase the understanding of the combustion process and to help the development of more efficient tools and processes for the use of this fuel. The devolatilization study was done experimentally using a drop tube furnace (DTF) under nitrogen atmosphere for five temperatures and different residence times. The analysis of the carbonaceous residues generated was made by thermogravimetric techniques (TGA). The lowest temperature at which devolatilization occurred was 670°C and the highest devolatilization occurred at 1100°C. In the development of the numerical study, a one-dimensional, transient physical-mathematical model was employed to determine kinetic parameters considering modified Arrhenius and Arrhenius kinetics. The results showed that Arrhenius kinetics represents better the behavior both at low temperatures (BT) as well as at high temperatures (AT). The kinetic parameters obtained are  $E_v = 1.1559 \cdot 10^5$  J/mol,  $A_v = 2.5948 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> for BT and  $E_v = 1.3081 \cdot 10^5$  J/mol,  $A_v = 3.2459 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> for AT.*

**Keywords:** Devolatilization, coal, numerical modeling, kinetics, DTF.

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar do crescimento no uso de fontes de energias alternativas nas últimas décadas, o carvão mineral ainda representa uma importante fonte na matriz energética mundial. No ano de 2018, cerca de 59% do consumo total de energia da China foi proveniente de carvão mineral (LI; LI, 2019). A viabilidade econômica é determinante na escolha de fonte energia, além da disponibilidade do recurso. Especificamente, a região sul do Brasil possui reservas de carvão mineral, o qual é utilizado para a produção de energia e vapor devido a abundância e baixo custo na produção. O carvão mineral representou cerca de 40% da produção de energia elétrica mundial no ano de 2015 (AUTHIER et al., 2015). A estimativa do crescimento da demanda energética mundial é de 80% para o ano de 2050 se comparado ao ano de 2019 (GAO et al., 2019).

No processo de combustão do carvão mineral, a desvolatilização é a primeira etapa da conversão termoquímica e é importante nas etapas de ignição e estabilização da chama, no caso da combustão de carvão pulverizado, além de interferir nas emissões (XING et al., 2019). Este fenômeno é influenciado por muitos fatores, sendo os principais a temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera e características do carvão, como por exemplo a granulometria e composição físico-química. Em queimadores industriais que utilizam este tipo de chama, cerca de 50% do carvão alimentado em massa desvolatiliza e queima em fase gasosa (BADZIOCH; HAWKSLEY, 1970). A desvolatilização em altas temperaturas ocorre em um processo de duas etapas, sendo este um processo muito rápido. Além disso, experimentos indicam que a liberação de voláteis é maior em altas taxas de aquecimento (na ordem de  $10^4$ - $10^5$  °C/s) se comparado a baixas taxas (30 °C/s) (KIMBER; GRAY, 1967).

Nos últimos anos, houve um expressivo número de estudos voltados ao desenvolvimento e validação de modelos numéricos relacionados à desvolatilização na combustão. Embora estes sejam muitos, a capacidade de representar com precisão a conversão de carvão ainda é limitada, devido à complexidade e heterogeneidade do carvão mineral (AUTHIER et al., 2015). Nesses modelos, a taxa de desvolatilização é normalmente representada por uma etapa de um passo com cinética de Arrhenius (LEMAIRE et al., 2014). Entretanto, há modelos empíricos que sugerem que a desvolatilização é melhor representada por modelos cinéticos que incorporem a dependência com a temperatura, na tentativa de explicar a maior liberação de matéria volátil frente a altas temperaturas (KOBAYASHI; HOWARD; SAROFIM, 1976).

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo comparar a liberação de voláteis medida experimentalmente com resultados de simulação numérica, obtidos da solução de um modelo unidimensional de um reator de queda livre (DTF - *drop tube furnace*) e determinar parâmetros cinéticos para a desvolatilização. Para o desenvolvimento experimental, um DTF foi empregado para avaliar desvolatilização de um carvão mineral brasileiro em atmosfera inerte de nitrogênio, com diferentes tempos de residência e temperaturas. Além disso, a caracterização do carvão natural e dos resíduos remanescentes do DTF após desvolatilização foi feita por meio da análise imediata em TGA. Para o desenvolvimento numérico, o modelo proposto por Ballester e Jiménez (2005) foi implementado em uma rotina de otimização para obtenção dos parâmetros cinéticos pela regressão dos dados experimentais.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Desvolatilização

Um dos primeiros estudos relacionados a desvolatilização em carvão mineral foi realizado por KIMBER e GRAY, 1967. As principais descobertas na época foram que a desvolatilização é um processo rápido e complexo que depende de fatores como taxa de aquecimento, granulometria e temperatura. Dependendo da associação destes fatores, a desvolatilização ocorre de diferentes maneiras. Nesse trabalho experimental os autores concluíram que, para altas temperaturas com



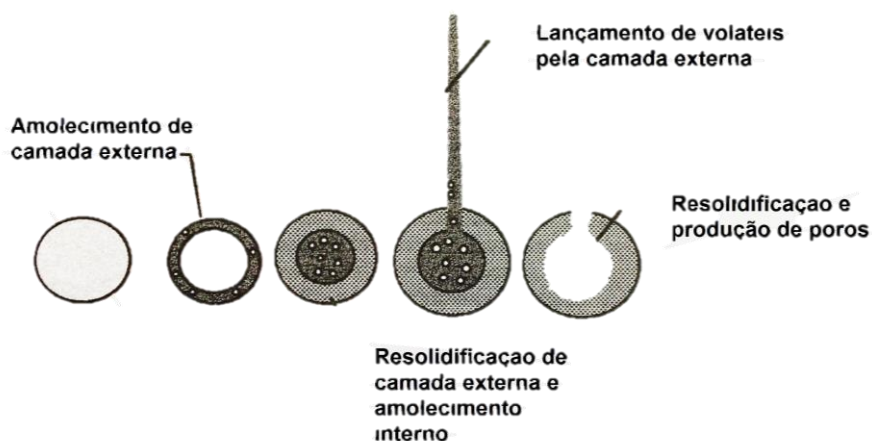
atmosfera oxidante a aproximadamente 2170K, a quantidade de voláteis liberada chega a ser 50% maior se comparado com temperaturas de 1370K. Em temperaturas acima de 2000K, a desvolatilização parece ocorrer em duas etapas. Além disso, o estudo concluiu que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a desvolatilização. O combustível com menor granulometria desvolatiliza mais rapidamente (KIMBER e GRAY, 1967).

BADZIOCH e HAWKSLEY (1970) avaliaram grupos de partículas com diâmetro médio de 20, 40 e 60  $\mu\text{m}$  e concluíram experimentalmente que o tamanho das partículas de carvão pulverizado não influencia diretamente na desvolatilização, mas sim no tempo que ela acontece. O autor notou que partículas maiores demoram mais tempo para aquecer, retardando o processo de desvolatilização. Posteriormente provou-se que a diminuição da granulometria influencia no aumento da área superficial, conseqüentemente aumentando áreas acessíveis para trocas de calor e reações (WILLIAMS et al., 2000).

A taxa de aquecimento é chave no processo de desvolatilização. Em equipamentos como o DTF, quanto maior a taxa de aquecimento maior é a facilidade e menor o tempo demandado para que o processo ocorra. KOBAYASHI, HOWARD e SAROFIM, 1976 mostraram em seus experimentos que a taxa de desvolatilização aumenta significativamente com o aumento da temperatura.

A Figura 1 mostra a representação esquemática da desvolatilização de uma partícula de carvão mineral. Sabe-se que devido às altas taxas de aquecimento, os voláteis são lançados para fora da estrutura quase que instantaneamente, fazendo com que a estrutura seja rompida e favorecendo a abertura de poros. Dessa maneira, normalmente o escoamento em torno da partícula pode envolver fenômenos como *swirl* e recirculação. A combustão dos voláteis em torno da partícula resulta em altos fluxos radiantes.

Figura 1 – Representação esquemática da evolução da desvolatilização de uma partícula de carvão mineral. Fonte: Adaptado de WILLIAMS et al. (2000).



Com a saída dos voláteis o diâmetro e a densidade da partícula variam, afetando a velocidade da partícula ao longo do escoamento (WILLIAMS et al., 2000). Foram identificados diferentes tipos de estrutura nos resíduos carbonosos em função da temperatura empregada nos testes, sendo que quanto maior a temperatura dos testes, maior foi a fragmentação e abertura de poros observadas (CHEN; DU; YANG, 2007).

## 2.2 Modelagem de cinética da desvolatilização

Neste trabalho a taxa de desvolatilização é modelada como a de uma reação química em que a taxa de reação segue uma cinética de Arrhenius (Eq. 1). Este tipo de modelagem apresenta um comportamento contínuo e homogêneo, facilitando a análise de dados (AUTHIER et al., 2015). Os parâmetros que influenciam a taxa de reação para este modelo são a temperatura, fator pré-

exponencial ( $A$ ), que dita a frequência de colisão entre moléculas e, a energia de ativação ( $E_a$ ), que está associada a energia necessária para uma dada reação iniciar. BADZIOCH e HAWKSLEY, (1970) demonstraram que na desvolatilização em DTF a cinética simplificada de Arrhenius pode ser aplicada obtendo bons resultados para temperaturas na faixa de 1000°C.

$$\frac{dV}{dt} = \left[ -A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right] V \quad (1)$$

BADZIOCH e HAWKSLEY (1970) propuseram um modelo cinético que é a combinação linear de duas taxas de reação do tipo Arrhenius com diferentes parâmetros cinéticos tendo atribuído pesos para cada uma dessas taxas. O resultado foi uma reação dominante para baixas temperaturas e outra para as altas. Para as temperaturas mais elevadas, acima de 2000 °C, o modelo cinético proposto apresentou bons resultados. O modelo foi capaz de representar a devolatilização ocorrendo em duas etapas, como KIMBER e GRAY (1967, *apud* KOBAYASHI; HOWARD; SAROFIM, 1976) já haviam evidenciado experimentalmente. O mesmo estudo concluiu que o modelo só é válido para temperaturas muito altas, caso contrário, para temperaturas em torno de 1000 °C, não há diferenças expressivas em utilizar uma única reação (KOBAYASHI; HOWARD; SAROFIM, 1976).

Outro modelo de cinética foi proposto em 1962, chamado de Arrhenius modificado (Eq. 2), aplicado em reações em que a dependência da temperatura é mais expressiva. Esse modelo de cinética foi criado com a intenção de melhorar a aplicação de dados para experimentos em grandes faixas de temperaturas (SMITH, 2008). Não foram encontradas referências até o momento que tenham empregado este tipo de cinética na modelagem de processos em DTF.

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

### 2.3 Modelagem em forno de queda livre (DTF)

O forno tubular de queda livre, também conhecido como DTF, é um reator cilíndrico vertical. Nele são controladas condições operacionais como temperatura e atmosfera, de maneira similar a equipamentos industriais para avaliar processos de desvolatilização. O equipamento possui os sistemas de aquecimento, alimentação, coleta e arrefecimento (ROHLOFF, 2017).

O DTF tem sido empregado para o estudo de reatividade e determinação de parâmetros cinéticos de combustíveis sólidos, como carvão e biomassa. Ballester e Jiménez, 2005 propuseram um modelo numérico para determinação de parâmetros cinéticos para a combustão e desvolatilização de carvão mineral. Trata-se de um modelo unidimensional, transiente. As equações governantes incluem os balanços de massa, energia e quantidade de movimento que são integradas numericamente em um processo de marcha explícito para descrever o comportamento do combustível. São necessárias as propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies. Os autores realizaram experimentos em DTF em atmosfera oxidante utilizando carvão mineral. Ao empregar o modelo, obtiveram parâmetros cinéticos para a desvolatilização,  $E_v=144E5 \text{ Jmol}^{-1}$  e  $A_v=6E5 \text{ s}^{-1}$ . As principais conclusões foram que o método demonstrou ser eficiente para descrever a combustão de carvão e que a qualidade da resposta obtida através da otimização de parâmetros cinéticos depende da incerteza experimental e da quantidade de repetições de pontos (BALLESTER; JIMÉNEZ, 2005).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Amostra de carvão mineral

##### 3.1.1 Metodologia de preparo

O carvão mineral estudado foi fornecido pelo Laboratório de Siderurgia (Lasid UFRGS). Trata-se de uma amostra de carvão brasileiro, extraída das jazidas do Rio Grande do Sul. Foram realizados dois processos na preparação, moagem e peneiramento.

A moagem do carvão foi feita utilizando-se um moinho de esferas, que utiliza o impacto e atrito para romper e diminuir a granulometria do combustível, até obter a faixa desejada. O moinho de esferas é composto por um grande cilindro de aço, que armazena um jogo de esferas metálicas e uma estrutura giratória, onde o cilindro é apoiado. Dentro do cilindro metálico, juntamente as esferas é adicionado uma porção do combustível. Na preparação das amostras, em cada batelada, foram adicionados aproximadamente 200 gramas de carvão mineral e o equipamento operou durante 15 min. No total foram processados cerca de 3,2 kg de carvão. Em seguida, o carvão triturado foi peneirado. O equipamento empregado foi um agitador, similar a uma plataforma vibratória, em que é possível acoplar peneiras. Foi empregada uma peneira de 200 *mesh*, que é equivalente a 74µm. Após todo processo, obteve-se 1,5 kg de carvão com a granulometria menor que 74 µm, que foi chamada de amostra fina. O restante da matéria que não passou nas peneiras foi nomeado de amostra grossa.

##### 3.1.2 Caracterização de combustível

A caracterização do combustível é uma etapa muito importante no estudo da desvolatilização, pois são obtidos dados que serão utilizados na simulação do processo. Foram realizadas duas análises do carvão mineral, medição da distribuição granulométrica e análise imediata.

A distribuição granulométrica foi realizada no Laboratório de Cerâmicas (LACER) da UFRGS, através do equipamento *CILAS 1180*. A técnica empregada é de difração de luz de laser, cuja distribuição do tamanho de partícula é obtida por análise do padrão de difração produzido quando partículas são expostas ao feixe de luz monocromática. A Tab. 1 apresenta os resultados obtidos no ensaio. No Anexo A está disponível o resultado completo. O grupo de interesse é a amostra com granulometria menor que 74 µm. O diâmetro médio mede 32,73 µm, ver no Anexo A.

Tabela 1 – Resultados de distribuição granulométrica de carvão mineral.

	<i>Diâmetro a 10% [µm]</i>	<i>Diâmetro a 50% [µm]</i>	<i>Diâmetro a 90% [µm]</i>	<i>Diâmetro médio [µm]</i>
Amostra < 74µm	3,58	29,86	64,98	32,73
Amostra > 74µm	25,53	135,04	287,96	152,39

A análise imediata é um experimento normatizado pela *ASTM* e tem por objetivo quantificar os teores de matéria volátil, carbono fixo, cinzas e umidade no carvão mineral. A fim de comparação, neste estudo a análise imediata foi feita empregando-se dois equipamentos: um forno mufla e uma balança termogravimétrica (TGA), ambos baseados nas normas *ASTM*. No mufla, a determinação do teor de umidade do carvão foi baseada pela norma *ASTM 3173-11* (*ASTM*, 2008). O de teor de cinzas foi determinado utilizando a norma *ASTM D3174-11* (*ASTM*, 2012). Os voláteis foram determinados de acordo com a norma *ASTM D3175-11* (*ASTM*, 2009). O teor de carbono fixo (Eq. 3) é calculado através dos teores de voláteis e cinzas. O resultado é obtido em base seca.

$$FC = 1 - VM - A \quad (3)$$

Os resultados da análise imediata e elementar do carvão mineral são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise imediata e elementar de carvão mineral.

	<i>Mufla (%)</i>	<i>TGA (%)</i>	<i>Análise elementar</i>	
Umidade	3,81	1,79	<i>Carbono (%)</i>	53,8
Teor de voláteis	24,58	27,03	<i>Hidrogênio (%)</i>	3,52
Char	42,13	36,89	<i>Oxigênio (%)</i>	8,92
Cinzas	33,27	34,29	<i>Nitrogênio (%)</i>	0,87
			<i>Enxofre (%)</i>	0,83

### 3.2 Abordagem experimental

#### 3.2.1 Aparato experimental

Os experimentos de desvolatilização foram realizados em um reator de queda livre (DTF). O forno tubular de queda livre é um reator cilíndrico vertical, aquecido eletricamente. Nele são controladas condições operacionais como temperatura e atmosfera, de maneira similar a equipamentos industriais para avaliar processos de desvolatilização (ROHLOFF, 2017). O equipamento possui os sistemas de aquecimento, alimentação, coleta e arrefecimento.

O DTF utilizado neste estudo está localizado no Laboratório de Combustão da UFRGS. O reator cilíndrico possui um tubo de alumina com diâmetro interno de 48 mm e comprimento de 1,5 m. O sistema de aquecimento é modular, sendo formado por um conjunto de três fornos cilíndricos em linha. Cada forno possui resistências de kanthal, com capacidade de operar até 1200°C e utiliza três termopares do tipo K, sendo dois para monitorar e um para controlar a temperatura.

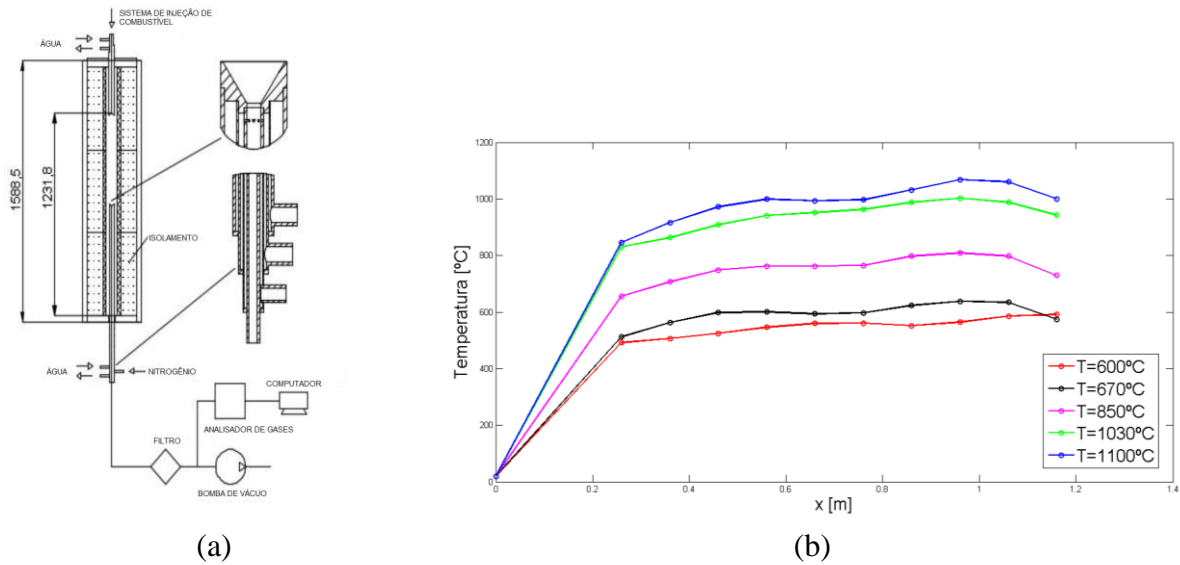
A alimentação funciona através de um sistema de gás de arraste. O carvão mineral pulverizado é armazenado em um cilindro onde há um injetor de gás, que arrasta o combustível até o queimador. O injetor de gás se desloca dentro do cilindro através de um fuso a uma rotação conhecida que define a vazão mássica de alimentação. O sistema de arrefecimento do queimador garante que as partículas sejam injetadas no reator a temperatura ambiente, proporcionando a alta taxa de aquecimento das partículas que caracteriza esse tipo de equipamento.

O sistema do reator também é equipado com uma sonda de coleta que pode ser posicionada em diversas alturas do DTF. Esta sonda é arrefecida a água e, ao ser coletada, a partícula recebe um jato de nitrogênio, responsável por cessar a reação instantaneamente. Dessa forma, é possível analisar em que estágio da combustão se encontra a partícula na posição determinada. Após ser coletada pela sonda, a amostra é direcionada até um filtro de quartzo para ser armazenada e posteriormente analisada.

#### 3.2.2 Condições experimentais

A desvolatilização foi avaliada em diferentes temperaturas e posições no DTF. Os experimentos de desvolatilização foram feitos a 600, 670, 850, 1030 e 1100°C. A repetibilidade do equipamento foi analisada somente para a temperatura 850°C, utilizando-se cinco repetições. A atmosfera inerte utilizada no DTF para desvolatilizar o carvão foi de N<sub>2</sub> a uma vazão de 30L/min. O reator foi alimentado a uma vazão mássica de 45g/h e cada teste durou 22min. A Fig. 2 (a) apresenta o desenho do DTF instalado no Laboratório de Combustão e a Fig. 2 (b) apresenta os perfis de temperatura medidos no DTF para cada temperatura de experimento.

Figura 2 – Características operacionais DTF: (a) Desenho esquemático DTF. (b) Perfis de temperatura do gás obtidos neste trabalho.

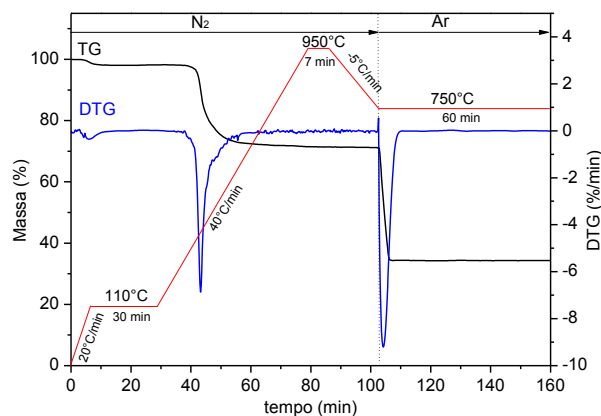


### 3.2.3 Caracterização de Resíduos

A caracterização dos resíduos do DTF foi realizada usando a análise imediata, de acordo com a norma ASTM D7562-10. A análise foi feita em uma balança termogravimétrica *NETZSCH – STA 449 F3 Jupiter*, utilizando amostras de 10mg em um cadinho de alumina.

A atmosfera inerte foi utilizada nas etapas de desumidificação e desvolatilização, que corresponde a temperatura de 110°C por 30 min com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e 950°C por 7 min com taxa de aquecimento de 40°C/min e resfriamento de 5°C/min, respectivamente. A atmosfera oxidante foi utilizada na etapa de combustão de carbono fixo, que corresponde a 750°C por 60 min. A Fig. 3 descreve este processo realizado no TGA durante a análise de carvão virgem. O eixo das abcissas corresponde ao tempo em minutos. O eixo das ordenadas a esquerda corresponde à conversão em percentual, enquanto a direita está representando a taxa de conversão por minuto. No topo do gráfico há a indicação das atmosferas utilizadas de acordo com o tempo. A linha vermelha indica a temperatura e taxa de aquecimento, a linha azul indica a derivada de conversão e a linha preta indica a conversão percentual (ASTM, 2012).

Figura 3 – Processo de análise de amostra de carvão mineral em TGA.



Através dessa análise, a determinação da composição da amostra é feita por meio da variação da conversão em função do tempo e temperatura. O primeiro evento de perda de massa é referente a perda de umidade da amostra, o segundo evento é referente a desvolatilização, o terceiro é referente a combustão de carbono fixo e o resíduo remanescente corresponde as cinzas da amostra.

### 3.2.4 Incertezas de medição

A incerteza das medições neste trabalho foi estimada para um ponto central, para a temperatura de 850°C e posição 81 cm. Esta escolha foi devido ao fato de cada experimento e posterior análise demandar tempo e custos de trabalho, o que pode inviabilizar o trabalho dependendo o volume de medições. Dessa maneira, a incerteza de medições foi feita considerando cinco pontos de medições e assumiu-se que esta incerteza será representativa nos demais pontos de medição.

O trabalho faz o uso da distribuição *t-student* para a determinação de incertezas, por se tratar de uma amostra menor que 30. Neste caso o grau de liberdade é 3 e é aplicado o nível de confiança de 95,75%, o que implica em  $t=3,31$ . Dessa maneira é possível estimar o desvio padrão da população através do desvio padrão da amostra.

Para garantir a homogeneidade dos dados foi aplicado o critério de rejeição de Chauvenet. Como se trata de cinco amostras, a maior razão de desvio entre amostra e média pelo desvio padrão é 1,65. Caso esta razão seja maior, deve-se descartar a medição e recalcular novas médias e desvio padrão (SCHNEIDER, 2007).

## 3.3 Modelagem numérica

A combustão de carvão mineral é definida em dois processos, sendo estes a desvolatilização (pirólise) e a combustão de *char* (BALLESTER; JIMÉNEZ, 2005). O modelo implementado por Ballester e Jiménez, 2005 é alimentado com parâmetros cinéticos do combustível, condições operacionais, características geométricas do DTF e o perfil de temperatura medida experimentalmente no interior do reator.

A conversão (*burnout*) é definida como a fração de voláteis e *char* consumidos em relação a condição inicial (Eq. 7). O valor inicial do *burnout* é zero e pode chegar até um, sendo descrito em função do tempo ou da posição ao longo do reator.

$$BND = 1 - \frac{V + C}{V_0 + C_0} \quad (7)$$

O modelo considera o número de partículas para cada classe  $i$  ( $N_i$ , Eq. 8), que depende do diâmetro inicial da partícula, da massa específica inicial  $\rho_{p,i}^0$ , e da fração mássica da classe  $i$  de combustível  $\omega_i$ . O número de partículas é utilizado no cálculo de taxa de conversão de *char*.

$$N_i = \frac{\omega_i}{\frac{1}{6}\pi(d_{p,i}^0)^3 \rho_{p,i}^0} \quad (8)$$

O balanço de *momentum* (Eq. 9) considera as forças de campo, inércia e arrasto, resultando na equação diferencial da velocidade da partícula  $v_{p,i}$ , relacionado com o diâmetro  $d_{p,i}$  e a velocidade do gás  $v_g$ .

$$\rho_{p,i} \frac{1}{6}\pi(d_{p,i})^3 \frac{dv_{p,i}}{dt} = (\rho_{p,i} - \rho_g) \frac{1}{6}\pi(d_{p,i})^3 g - 3\pi\mu d_{p,i} (v_{p,i} - v_g) \quad (9)$$

Conhecendo a velocidade da partícula a cada instante, é possível relacionar o comportamento da partícula ao longo da distância percorrida no DTF. Isso permite comparar todas as grandezas medidas experimentalmente com as dadas pelo modelo.

As taxas de conversão de voláteis e de *char* são calculadas ao longo da posição ocupada pela classe  $i$  de partículas a cada fim instante de tempo. A liberação de voláteis absorve energia do processo,

sendo considerado um processo endotérmico e que precede a combustão. De acordo com Wang et al, 2014, a constante de velocidade na taxa de desvolatilização (Eq. 10) é modelada como uma reação de Arrhenius (Eq. 11) (WANG et al., 2014).

$$\frac{dV_i}{dt} = -k_{V,i}V_i \quad (10)$$

$$k_{V,i} = A_V \exp\left(\frac{-E_V}{R_u T_{p,i}}\right) \quad (11)$$

A equação de reação de Arrhenius modificada pode ser aplicada para os casos em que a taxa de reação tem maior dependência na temperatura. Neste caso,  $k_{V,i}$  (Eq. 12) passa a depender de um fator adimensional  $\beta$ , que é expoente de  $T_{p,i}$ .

$$k_{V,i} = A'_V T_{p,i}^\beta \exp\left(\frac{-E_V}{R_u T_{p,i}}\right) \quad (12)$$

A combustão de carvão é tratada analogamente à desvolatilização. Considera-se a cinética do tipo Arrhenius como que para uma oxidação heterogênea aparente da massa de carbono. Nessa etapa há liberação de energia no processo. A disponibilidade de oxigênio na superfície e a variação da área superficial são levados em consideração.

Na Eq. 13,  $C$  é a massa de *char* por quilograma de combustível. Na expressão da constante de velocidade de reação, Eq. 14, a concentração de oxigênio na superfície da partícula é assumida como constante e igual à pressão atmosférica, o que é válido para o caso de uma vazão de combustível muito diluída em relação a de oxigênio.

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_{C,i}N_i\pi d_{p,i}^2 \quad (13)$$

$$k_{C,i} = A_C p_{O_2,s} \exp\left(\frac{-E_C}{R_u T_{p,i}}\right) \quad (14)$$

Para simular a pirólise em um DTF utilizando o modelo acima descrito, é necessário alterar a pressão de oxigênio na superfície para zero. Dessa maneira a reação de oxidação de carbono é cancelada.

Como a temperatura da partícula é diferente da temperatura do gás e da temperatura das paredes do DTF, é necessário realizar o balanço de energia para cada classe de partículas. A Eq.15 descreve a variação da temperatura da partícula de combustível no tempo e considera taxas de convecção, radiação, desvolatilização e combustão no sistema.

$$\rho_{p,i} \frac{1}{6} \pi d_{p,i}^3 c_{p,i} \frac{dT_{p,i}}{dt} = -\dot{Q}_{dev,i} + \dot{Q}_{comb,i} + \dot{Q}_{conv,i} + \dot{Q}_{rad,i} \quad (15)$$

A dependência dos calores específicos do combustível com a temperatura da partícula não é considerada nesse modelo, sendo assim propriedades constantes. As Eq. 18 e 19 expressam, respectivamente, taxas de convecção e radiação. Para determinação do coeficiente de transferência de calor por convecção, o número de Nusselt é assumido igual a 2, correspondente ao problema de uma esfera em queda livre.

$$\dot{Q}_{dev,i} = \frac{1}{N_i} \frac{dV_i}{dt} H_{dev} \quad (16)$$

$$\dot{Q}_{comb,i} = \frac{1}{N_i} \frac{dC_i}{dt} H_{comb} \quad (17)$$

$$\dot{Q}_{conv,i} = hA_{s,i} (T_g - T_{p,i}) = \pi d_{p,i} Nu k_g (T_g - T_{p,i}) \quad (18)$$

$$\dot{Q}_{rad,i} = \sigma \epsilon \pi d_{p,i}^2 (T_w^4 - T_{p,i}^4) \quad (19)$$

A integração do conjunto de equações para cada classe de partículas é feita para um dado tempo de residência suficientemente grande para atingir a conversão total das partículas. Assim, a evolução temporal do *burnout*, tamanho e temperatura de partícula são pós-processados para que a descrição espacial do comportamento de cada classe *i* seja somada a fim de obter a conversão total no DTF como função da posição.

A fração total não queimada é obtida somando o produto da fração mássica de cada classe *i* pela fração não queimada do mesmo grupo.

$$V(x) = \sum_i \omega_i V_i(x) \quad (20)$$

$$C(x) = \sum_i \omega_i C_i(x) \quad (21)$$

$$U(x) = \frac{C(x) + V(x)}{C_0 + V_0} \quad (22)$$

$$BND(x) = 1 - U(x) \quad (23)$$

A correção do diâmetro de partícula (Eq. 24) e da massa específica do combustível (Eq. 25) é feita considerando um modelo de casca, também conhecido como modelo do núcleo não reagido. Ambas variáveis podem variar simultaneamente e dependem da conversão descrita na Eq. (22), além de fatores adimensionais  $\alpha$  e  $\varphi$  (Eq. 26).

$$d_{p,i} = d_{p,i}^0 U^\alpha \quad (24)$$

$$\rho_{p,i} = \rho_{p,i}^0 U^\varphi \quad (25)$$

$$3\alpha + \varphi = 1 \quad (26)$$

Neste trabalho, o modelo é incorporado em uma subrotina de otimização a fim de se realizar a regressão dos parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais. É empregada uma função de objetivo, que consiste na soma do quadrado da diferença entre a conversão medida e a calculada. A ferramenta *fminsearch* do pacote *MATLAB*® é empregada para minimizar a função objetivo. A ferramenta é utilizada para encontrar valores mínimos de funções multidimensional. Ela é baseada no método de Nelder-Mead, que é um método direto de busca que usa apenas valores da função, não exigindo o uso de derivadas (CHAPRA, 2013).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Resultados experimentais

Os resultados obtidos pela análise de resíduos do DTF em TGA das amostras de carvão mineral são apresentadas na Tab.3. Foram realizados treze testes com diferentes posições de coleta e temperatura. A desvolatilização é apresentada como a razão da variação do teor de voláteis em relação ao teor inicial calculado também por TGA (Tab. 2).

Avaliando-se os dados obtidos, nota-se que a desvolatilização é influenciada pela temperatura e tempo de residência. Nos casos de temperaturas mais altas, acima de 1000°C, a desvolatilização atingiu valores próximos a 30% rapidamente, a uma curta distância da entrada do DTF. Conforme a temperatura diminuiu, a quantidade de voláteis liberada também diminuiu. Para a temperatura de 850°C, a desvolatilização atingida foi próxima de 14% enquanto para as temperaturas de 670°C os resultados foram inferiores a 10%. Para o caso de 600°C não houve desvolatilização.

O tempo de residência influi na quantidade de voláteis liberados. Quanto maior a distância de coleta no DTF, maior a desvolatilização obtida. Isso ocorre porque uma posição maior indica maior tempo de residência do combustível ao longo do reator. Nos casos de 1030°C, a desvolatilização foi maior para a maior distância de coleta. O mesmo ocorre para a temperatura de 670°C.



Tabela 3 – Resultados de desvolatilização de amostras de carvão mineral em DTF.

<i>Teste</i>	<i>Posição</i> [cm]	<i>Temperatura</i> [°C]	<i>Desvolatilização</i> [100.(V-V <sub>0</sub> )/V <sub>0</sub> , %]
1	57	670	3,8
2	72	1030	28,5
3	84	670	9,2
4	109	1030	31,8
5	67	600	0
6	57	1100	32,3
7	58	850	15,4
8	103	850	23,9
9	81	850	14,2
10	81	850	15,2
11	81	850	13,1
12	81	850	24,6
13	81	850	13,8

Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os encontrados por Kimber e Gray (1967) em que, se considerar a desvolatilização em duas etapas, a desvolatilização máxima obtida (aproximadamente 30%) seria referente a primeira etapa, já que a segunda ocorre em temperaturas acima de 2000°C.

Ao avaliar a incerteza na condição experimental central (850°C e 81 cm), a média de desvolatilização normalizada foi de 16,18% com desvio padrão amostral de 4,76%, no primeiro momento. Ao se aplicar o critério de rejeição de Chauvenet, a amostra de número 12 foi descartada, pois a razão de desvio e desvio padrão foi de 1,76 quando o limite para este número de amostra é 1,65. A nova média é 14,08% com o desvio padrão amostral de 1%. Dessa maneira, ao aplicar a distribuição *t-student*, a medição de desvolatilização normalizada para o ponto central foi de 14,08% com a incerteza de 3,34% com a confiança de 95,75%.

## 4.2 Resultados numéricos

Neste trabalho para avaliar o processo de desvolatilização empregando o modelo descrito na metodologia, foram simulados 9 casos. A Tab. 4 apresenta a descrição de cada caso. A escolha para cada caso é explicada no decorrer da seção.

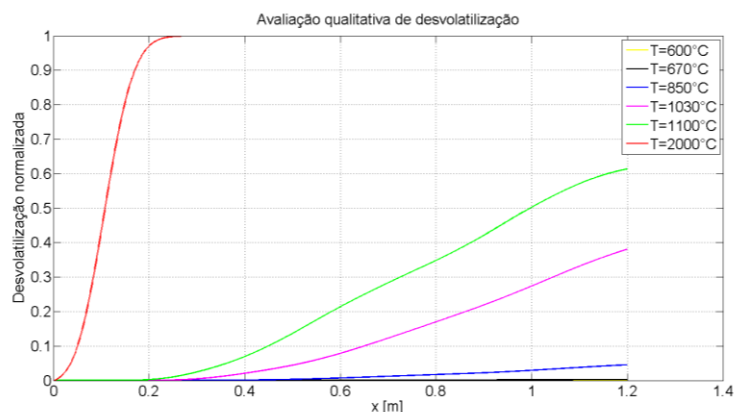
A primeira avaliação realizada utilizando o modelo foi feita com o objetivo de comparar qualitativamente a resposta de desvolatilização ao longo do reator. O resultado do caso 1 é apresentado na Fig. 4. O modelo considerou as propriedades físico-químicas do carvão mineral descritas na metodologia, uma atmosfera inerte de nitrogênio, as temperaturas dos experimentos, com exceção de 2000°C, e parâmetros os cinéticos de desvolatilização fornecidos por Ballester e Jiménez (2005) ( $A_v=6e5$  Hz e  $E_v=1,44e5$ J/mol).

Pode-se observar na Fig. 4 que o modelo reproduziu qualitativamente o comportamento obtido nos experimentos. Como era esperado, para as temperaturas maiores, no caso de 1100°C, a liberação de voláteis foi mais acentuada se comparado com a obtida para 1030°C. A temperatura de 850°C obteve-se uma taxa de desvolatilização intermediária. Para as temperaturas de 670°C e 600°C os valores da taxa de desvolatilização foram praticamente zero, sendo o da primeira maior que o da segunda, respectivamente.

Tabela 4 – Descritivo da estratégia de simulação.

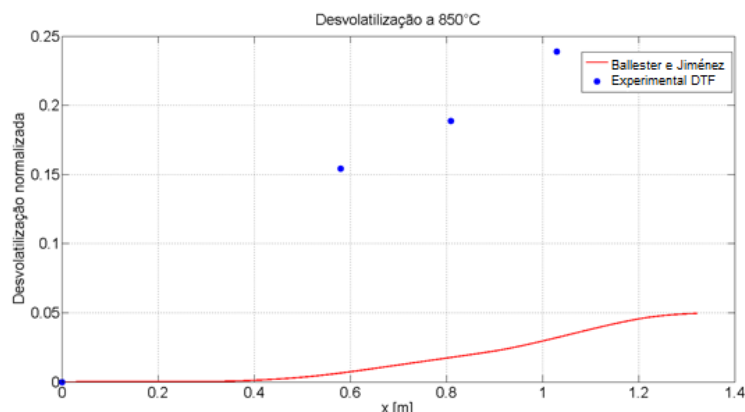
Caso	Descrição
1	Curvas de desvolatilização aplicando cinética de Arrhenius com parâmetros cinéticos obtidos por Ballester e Jiménez, 2005 para as temperaturas experimentais.
2	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius para cada temperatura do experimento.
3	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius modificado para cada temperatura do experimento.
4	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius para toda faixa de temperaturas do experimento.
5	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius modificado para toda faixa de temperaturas do experimento.
6	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius para toda faixa de temperaturas do experimento com $E_v$ prescrito igual a média dos resultados do caso 2.
7	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius modificado para toda faixa de temperaturas do experimento com $E_v$ prescrito igual a média dos resultados do caso 3.
8	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius para alta temperatura (AT) e baixa temperatura (BT) com $E_v$ prescrito igual a média dos valores encontrado no caso 2.
9	Obtenção de parâmetros cinéticos utilizando modelo de Arrhenius com $E_v$ prescrito igual a média do caso 2 para as faixas de AT e BT.

Figura 4 – Aplicação do caso 1: Análise qualitativa do modelo numérico.



Além disso, os resultados mostrados na Fig. 4 mostram que, para uma mesma temperatura, quanto maior o tempo de residência, maior é a conversão. O comportamento das curvas obtidas está de acordo com os resultados de Kobayashi et al, (1976) para as temperaturas até a faixa de 1100°C, a taxa na qual a desvolatilização ocorreu de forma mais suave, e tendeu a um valor assintótico. A desvolatilização para a temperatura de 850°C é apresentada na Fig. 5, na qual são comparados os resultados experimentais.

Figura 5 –Comparação de desvolatilização calculada utilizando parâmetros cinéticos de (BALLESTER; JIMÉNEZ, 2005) (Caso 1) e resultados experimentais para a temperatura de 850°C.



A Fig.5 mostra que o modelo subestima a desvolatilização em toda a faixa de medição. Isso pode ocorrer pois os parâmetros cinéticos empregados são de outro carvão mineral. O mesmo tipo de resposta é notado para as demais temperaturas. Para determinar os parâmetros cinéticos, foi realizada a regressão baseada nos pontos experimentais utilizando a cinética de Arrhenius (Eq. 1) para cada temperatura (caso 2).

A Tab.5 apresenta valores dos parâmetros cinéticos obtidos na simulação do caso 2. É possível notar que em todas temperaturas, os parâmetros cinéticos mantiveram a mesma ordem de grandeza. Para temperaturas mais altas, a energia de ativação assumiu valores maiores, concordando com os resultados de estudos anteriores (KOBAYASHI; HOWARD; SAROFIM, 1976).O fator pré-exponencial diminuiu com o aumento da temperatura, com exceção para a temperatura de 1100°C. A Tab. 5 ainda apresenta o resíduo da função objetivo ao final do processo iterativo.

Tabela 5 –Parâmetros cinéticos obtidos utilizando cinética de Arrhenius para diferentes temperaturas (caso 2).

<i>Temperatura [°C]</i>	$A_v \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_v \cdot 10^{-5}$ [J/mol]	<i>Resíduo final</i>
670	4,2030	1,0955	0,0074
850	3,6928	1,2163	0,1382
1030	3,6508	1,2898	0,1536
1100	3,9975	1,3263	0,0083
Média	3,8860	1,2320	
Desvio padrão	0,2620	0,1020	
Amplitude	0,5522	0,2308	

A fim de obter parâmetros cinéticos válidos para toda a faixa de temperatura dos experimentos realizados, a regressão foi conduzida tendo como função objetivo a soma dos valores absolutos dos erros de todos os pontos experimentais. Os valores médios de  $E_v$  e  $A_v$  da Tab. 4 foram assumidos como valores iniciais do processo iterativo. Empregou-se a cinética de Arrhenius para duas situações (casos 4 e 6). Assim, o resultado para o caso 4 foi  $E_v=1,32E5$  J/mol e  $A_v=3,6E5s^{-1}$ . Para o caso 6, o valor de  $E_v$  foi mantido fixo, obtendo-se apenas o fator pré-exponencial. O resultado obtido para o caso 6 foi  $E_v=1,232E5$  J/mol e  $A_v=1,5505E5$  s<sup>-1</sup>.

O mesmo procedimento foi empregado utilizando a cinética de Arrhenius modificada (Eq. 2). A Tab.6 apresenta os resultados para o caso 3, no qual os parâmetros cinéticos foram regredidos para cada temperatura. Analogamente, empregando valores médios de  $E_v$  e  $A_v$  da Tab. 6 como valores iniciais no processo iterativo, e buscando os valores dos dois parâmetros que minimizam a função objetivo, o resultado para o caso 5 foi  $E_v=1,39E5$  J/mol,  $A_v=3,99E5$  s<sup>-1</sup> e  $\beta=0,0788$ . Por fim, fixando-

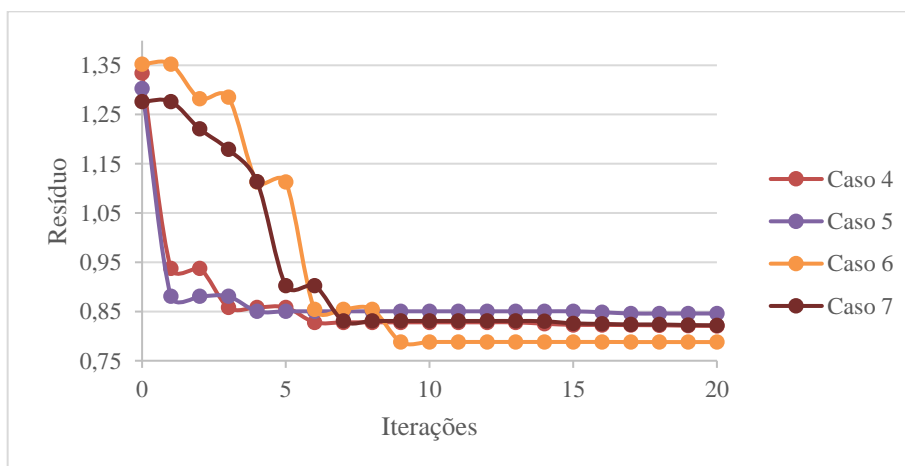
se  $E_v$  igual ao valor médio da energia de ativação obtida para cada temperatura no caso 3, os valores resultantes dos parâmetros cinéticos no caso 7 foram  $E_v=1,3141E5$  J/mol,  $A_v=1,957E5$  s<sup>-1</sup> e  $\beta=0,0781$ .

Tabela 6–Resultados do caso 3: Parâmetros cinéticos obtidos utilizando cinética de Arrhenius modificada para diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	$A_v \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_v \cdot 10^{-5}$ [J/mol]	$\beta$	Resíduo final
670	4,2902	1,1382	0,0835	0,0062
850	4,2689	1,2761	0,0880	0,1436
1030	3,9851	1,4572	0,0801	0,1567
1100	3,8561	1,3848	0,0803	0,0004
Média	4,1001	1,3141	0,0830	
Desvio padrão	0,2140	0,1390	0,0037	
Amplitude	0,4341	0,3190	0,0079	

Para as regressões realizadas nos casos 4 a 7, foi determinado o limite de 20 iterações para processamento. A Fig.6 apresenta a comparação da evolução do resíduo durante o processo iterativo. Dentre os casos, a cinética de Arrhenius com  $E_v$  fixo (caso 6) apresentou o menor resíduo após o processo, igual a 0,788.

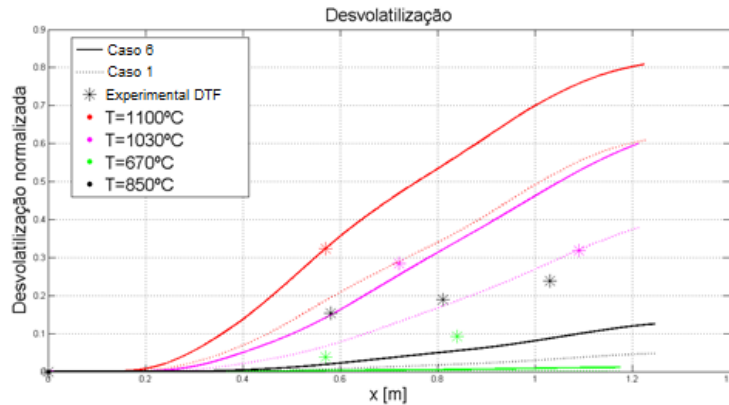
Figura 6 –Evolução do resíduo da função objetivo nos casos 4 a 7.



A abordagem aplicada nos casos 4 a 7 propôs determinar parâmetros cinéticos válidos para toda a faixa de temperatura considerada no experimento. Nos casos 4 e 6 foi utilizada a cinética de Arrhenius, enquanto nos casos 5 e 7 foi empregado o modelo cinético de Arrhenius modificado. O resíduo obtido após o processo iterativo para o caso 5 foi o maior registrado, enquanto o caso 6 apresentou o menor. Devido ao resíduo remanescente após a otimização, coloca-se a necessidade de aperfeiçoar o estudo buscando-se outros modelos cinéticos.

A comparação da desvolatilização para os casos 1 e 6 é apresentada na Fig. 7. Para todas as temperaturas, os resultados calculados usando os parâmetros cinéticos obtidos no caso 6 apresentaram menor discrepância em relação aos resultados experimentais do que o que foi observado no caso 1. É possível notar que para as temperaturas acima de 1000°C, em especial 1100°C, a curva de desvolatilização calculada apresentou o melhor resultado. Entretanto, para as temperaturas a baixo de 1000°C o modelo continua subestimando a taxa de desvolatilização.

Figura 7 – Comparação dos resultados experimentais e calculados da taxa de desvolatilização nos casos 1 e 6.



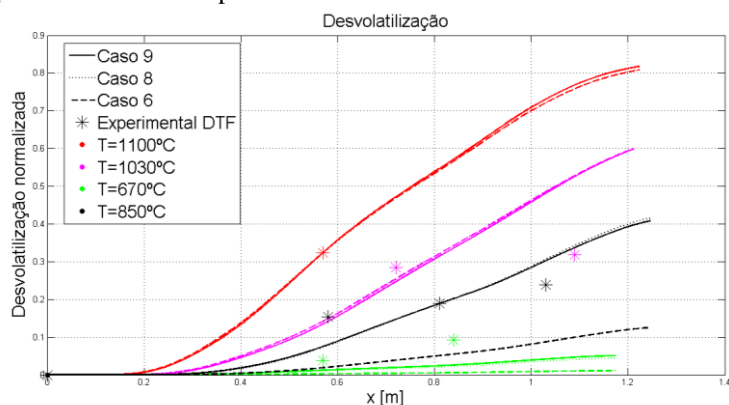
Para melhor avaliar o efeito da temperatura na resposta do modelo, no caso 8 o fator pré-exponencial foi obtido para faixas de alta temperatura (AT) e baixa temperatura (BT). Atribuiu-se  $E_v=1,232E5$  J/mol, valor médio obtido no caso 2, prescrito para toda a faixa de temperaturas. Os parâmetros cinéticos obtidos são apresentados na Tab.7.

Tabela 7 – Resultado para os casos 8 e 9: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para faixas de BT e AT.

	$E_v \cdot 10^{-5}$ [J/mol]	$A_v \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]	Resíduo
T<1000°C (BT) - Caso 8	1,232	6,3535	0,240803
T>1000°C (AT) - Caso 8	1,232	1,5490	0,241678
T<1000°C (BT) - Caso 9	1,1559	2,5948	0,229540
T>1000°C (AT) - Caso 9	1,3081	3,2409	0,246423

A comparação das curvas de desvolatilização para cada temperatura calculadas com os parâmetros cinéticos obtidos nos casos 6, 8 e 9 com os resultados experimentais é apresentada na Fig. 8. Houve uma expressiva melhora na qualidade dos resultados ao se empregar a estratégia de buscar parâmetros válidos em faixas de BT e AT. O resíduo final atingido no caso 6 foi de aproximadamente 0,7880, enquanto para o caso 8 obteve-se 0,4825 e, por último, para o caso 9 obteve-se 0,4760. Para a faixa acima de 1000°C, os resultados calculados com os parâmetros cinéticos obtidos nos três casos apresentam uma diferença muito pequena, não sendo possível distingui-los visualmente no gráfico. Para a faixa de temperaturas abaixo de 1000°C, foram obtidos resultados calculados que reproduzem melhor o comportamento da desvolatilização observado nos experimentos, especialmente para a temperatura de 850°C, com os parâmetros cinéticos obtidos nos casos 8 e 9.

Figura 8 – Comparação dos resultados experimentais e calculados da taxa de desvolatilização nos casos 6, 8 e 9.



Em resumo, os resultados dos casos 2 e 3 possibilitaram avaliar localmente o comportamento da solução e obteve-se valores médios da energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius para toda a faixa de temperatura experimental. Esses primeiros resultados foram importantes para o prosseguimento do estudo. As simulações correspondentes aos casos 4 ao 7 visaram avaliar o modelo de cinética que melhor descreve o fenômeno. Identificou-se que a aplicação do modelo de Arrhenius resultou em resíduos menores da função objetivo que os obtidos aplicando-se a cinética de Arrhenius modificada. Os resultados do caso 8 indicaram que a estratégia de obter valores dos parâmetros cinéticos por faixas de temperatura, propiciava diminuir o resíduo no processo iterativo. As simulações correspondentes ao caso 9 levaram a uma pequena melhora em relação ao caso 8 dos resultados calculados para a faixa de baixas temperaturas.

Considerando que os dados experimentais da temperatura do gás são utilizados no cálculo das taxas de conversão no DTF, os erros experimentais têm grande influência na determinação dos parâmetros cinéticos. Com efeito, Ballester e Jiménez (2005) apontaram que a qualidade do experimento reflete no resultado numérico. Como neste trabalho houve repetição de medição em um único ponto, deve-se apontar a necessidade de aperfeiçoar a avaliação das incertezas de medição nos experimentos realizados com o DTF.

No que tange às características do combustível que influenciam o resultado da modelagem, é preciso considerar o efeito da heterogeneidade da composição e a distribuição granulométrica.

Uma característica que o carvão mineral apresenta é a heterogeneidade em sua composição. Embora a técnica de quarteamo vise homogeneizar amostras, ela não garante a representatividade do combustível. Além disso, existe uma variabilidade associada a distribuição granulométrica, uma partícula menor aquece mais facilmente e desvolatiliza mais rápido. Dessa maneira, como os cinco testes para a temperatura de 850°C ocorreram na mesma posição e mesma temperatura, pode ter ocorrido a liberação de diferentes quantidades de voláteis.

A condensação de voláteis no resíduo carbonoso tem sido discutido na literatura para atmosferas inertes (WILLIAMS et al., 2000). Diferentemente de uma atmosfera oxidante, em que voláteis entram rapidamente em combustão, a atmosfera inerte não propicia este fenômeno. No DTF, parte dos voláteis podem ser capturados junto com o resíduo carbonoso através da sonda de coleta e rapidamente arrefecidos, favorecendo a condensação dos mesmos nas paredes da sonda, mangueiras e filtros. Este processo pode gerar uma diferença na análise em TGA, que representa uma possibilidade de reposição dos voláteis junto a amostra. Essa teoria pode explicar a diferença no resultado encontrado na amostra experimental de número 12. No entanto, este fenômeno não pode ser controlado e é inerente à técnica empregada.

Outra limitação do sistema experimental do DTF consiste na variação de temperatura no interior do reator. O sistema de aquecimento elétrico do reator é formado por três seções de aquecimento cilíndricas em linha (Fig. 1a) e, apesar do isolamento térmico, pode haver uma variação de temperatura entre uma seção e outra. Ao avaliar o perfil de temperatura medido no gás ao longo do

reator, isto é notado pelas flutuações próximas às regiões de emenda. Além disso, o modelo numérico considera que a temperatura de parede dentro do reator é constante e igual ao valor de *set-point* do reator. Sabe-se que existem perdas na transferência de calor e por isso a temperatura da parede do reator não é conhecida. Também pode ser notado a aderência de particulados (fuligem) ao longo do reator e este fenômeno também interfere na transferência de calor, principalmente para a radiação térmica.

Além disso, as simplificações feitas na modelagem acarretam em dificuldade de considerar diferentes efeitos presentes no experimento. O modelo laminar unidimensional não considera fenômenos transversais ao eixo principal do escoamento. Outra hipótese empregada neste modelo é a que a partícula não tem interação com as demais, devido à baixa vazão de alimentação (45 g/h) e alta vazão de gás de arraste (30 L/min). As simulações realizadas consideraram apenas uma classe de partículas com único diâmetro, impossibilitando o estudo do efeito da distribuição granulométrica

Tendo-se comentado as limitações presentes neste trabalho, é importante ressaltar que os processos que envolvam a combustão tornam o estudo da desvolatilização ainda mais complicado. A hipótese de que temperaturas mais elevadas e a presença de oxigênio em torno da partícula alterem a maneira que voláteis são liberados reforça a necessidade de estudar a desvolatilização isoladamente.

A associação da modelagem numérica para regressão de parâmetros a partir de dados experimentais, como realizado neste trabalho possibilitou determinar parâmetros cinéticos em condições semelhantes às encontradas em queimadores de caldeiras. Essa ferramenta pode ser utilizada como suporte no projeto e desenvolvimento de processos e equipamentos para o setor de energia. Outra possível aplicação dos resultados deste trabalho é na validação de mecanismos de reação que envolvam a desvolatilização. Para próximos estudos é necessário realizar mais testes experimentais com o intuito de diminuir as incertezas, visando melhorar a qualidade dos resultados. Outro estudo que pode ser realizado é avaliar a distribuição granulométrica dos resíduos do DTF, sendo possível comparar os resultados com valores calculados. Por fim, a implementação de um modelo cinético de Arrhenius com dois ou mais passos poderia melhor representar a desvolatilização para amplas faixas de temperatura.

## 5. CONCLUSÃO

Experimentos realizados em um DTF e a simulação numérica propiciaram avaliar a desvolatilização de um carvão mineral brasileiro. Experimentalmente a desvolatilização se comportou de maneira esperada, sendo a temperatura o fator de maior influência na desvolatilização, seguida do tempo de residência. A maior desvolatilização foi alcançada nas condições de 1100°C e 109 cm. A temperatura mínima para que o processo inicie foi 670°C. A incerteza de medição foi avaliada para temperatura de 850°C. Um modelo numérico foi implementado com o intuito de simular a desvolatilização de carvão mineral em atmosfera inerte em um DTF. Os resultados calculados mostraram que o modelo reproduz qualitativamente os resultados obtidos no experimento. Foi empregada uma metodologia para calcular parâmetros cinéticos empregando dois modelos cinéticos. O modelo que resultou no menor resíduo da função objetivo foi a cinética de Arrhenius considerando-se duas faixas de temperatura. Foram determinados os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial para alta temperatura (acima de 1000°C) e baixa temperatura (abaixo de 1000°C). Para estudos futuros sugere-se a repetição de testes experimentais, visando a diminuir as incertezas. Para aperfeiçoamento da modelagem numérica, sugere-se o aprofundamento do estudo de modelos cinéticos e do estudo da influência da composição e granulometria do combustível.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke D3175-11. **ASTM International**, [s. l.], v. 05, n. October, p. 3–7, 2009. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Standard+Test+Method+for+Volatile+Matter+in+the+Analysis+Sample+of+Coal+and+Coke#0>>
- ASTM. Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro. **ASTM International**, [s. l.], v. i, p. 1–9, 2012.
- ASTM. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke D3173. **ASTM International**, [s. l.], v. 03, n. February 2008, p. 1–3, 2013.
- AUTHIER, Olivier et al. Global kinetic modeling of coal devolatilization in a thermogravimetric balance and drop-tube furnace. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 1461–1468, 2015.
- BADZIOCH, Stanley; HAWKSLEY, Peter G. W. Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 521–530, 1970.
- BALLESTER, Javier; JIMÉNEZ, Santiago. Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 142, n. 3, p. 210–222, 2005.
- CHAPRA, Steven C. **Métodos Numéricos Aplicados com MATLAB® para Engenheiros e Cientistas**. 3.ed. ed. [s.l.] : AMGH, 2013. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=orrFAwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?id=orrFAwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>
- CHEN, Wei Hsin; DU, Shan Wen; YANG, Tsung Han. Volatile release and particle formation characteristics of injected pulverized coal in blast furnaces. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 48, n. 7, p. 2025–2033, 2007.
- GAO, Xuerui et al. Impact of coal power production on sustainable water resources management in the coal-fired power energy bases of Northern China. **Applied Energy**, [s. l.], v. 250, n. January 2019, p. 821–833, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.046>>
- KIMBER, G. M.; GRAY, M. D. Rapid devolatilization of small coal particles. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 360–362, 1967.
- KOBAYASHI, H.; HOWARD, J. B.; SAROFIM, A. F. Coal Devolatilization at High Temperatures. **Differences**, [s. l.], 1976.
- LEMAIRE, R. et al. Experimental study and kinetic modeling of pulverized coal devolatilization under air and oxycombustion conditions at a high heating rate. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 128, p. 183–190, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.020>>
- LI, Yiming; LI, Changqing. Fossil energy subsidies in China's modern coal chemical industry. **Energy Policy**, [s. l.], v. 135, n. September, p. 111015, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.111015>>
- ROHLOFF, Claudia Cristina. **Estudo Comparativo de Queima de Carvão e Biomassa em Forno DTF**. 2017. UFRGS, [s. l.], 2017.
- SCHNEIDER, PS. **Incertezas de Medição e Ajuste de Dados** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [s.l: s.n.].
- SMITH, Ian W. M. The temperature-dependence of elementary reaction rates: Beyond Arrhenius. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 812–826, 2008.
- WANG, Gongliang et al. Evaluation of the combustion behaviour and ash characteristics of biomass waste derived fuels, pine and coal in a drop tube furnace. **Fuel**, [s. l.], v. 117, n. PART A, p. 809–824, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.080>>
- WILLIAMS, A. et al. **Combustion and Gasification of Coal**. [s.l.] : Department of Fuel and Energy - University of Leeds UK, 2000.
- XING, Jiangkuan et al. Predicting kinetic parameters for coal devolatilization by means of Artificial Neural Networks. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 2943–2950, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.148>>



## NOMENCLATURA

<i>Símbolo</i>	Significado	Unidade
$Q_{comb,i}$	Taxa de energia por combustão para classe de partícula i	[W]
$Q_{conv,i}$	Taxa de energia por convecção para classe de partícula i	[W]
$Q_{dev,i}$	Taxa de energia por desvolatilização para classe de partícula i	[W]
$Q_{rad,i}$	Taxa de energia por radiação para classe de partícula i	[W]
$d_{p,i}^0$	Diâmetro inicial da partícula da classe i	[m]
$v_g$	Velocidade do gás	[m s <sup>-1</sup> ]
$v_{p,i}$	Velocidade da partícula classe i	[m s <sup>-1</sup> ]
Ac	Fator pré exponencial de char	[s <sup>-1</sup> ]
Ai	Fator pré-exponencial	[s <sup>-1</sup> ]
A <sub>s,i</sub>	Área superficial da partícula da classe i	[m <sup>2</sup> ]
Av	Fator pré exponencial de voláteis	[s <sup>-1</sup> ]
BND	Burnout (conversão)	adimensional
C	Char	adimensional
C <sub>o</sub>	Char inicial	adimensional
c <sub>p</sub>	Calor específico do carvão	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
E <sub>a</sub>	Energia de ativação	[J mol <sup>-1</sup> ]
E <sub>c</sub>	Energia de ativação de char	[J mol <sup>-1</sup> ]
E <sub>v</sub>	Energia de ativação de voláteis	[J mol <sup>-1</sup> ]
g	Aceleração gravitaciona	[m s <sup>-2</sup> ]
h	Coefficiente convectivo	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
H <sub>comb</sub>	Poder calorífico de combustão	[J kg <sup>-1</sup> ]
H <sub>dev</sub>	Poder calorífico de desvolatilização	[J kg <sup>-1</sup> ]
k <sub>c,i</sub>	Taxa de char da classe i	adimensional
k <sub>g</sub>	Condutividade térmica do gás	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
ki	Taxa de conversão	adimensional
k <sub>v,i</sub>	Taxa de voláteis da classe i	adimensional
Ni	Número de partículas da classe i	adimensional
Nu	Nusselt	adimensional
P <sub>o2,s</sub>	Pressão O <sub>2</sub> na superfície da partícula	[Pa]
Ru	Constante universal dos gases	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
T <sub>g</sub>	Temperatura do gás	[K]
T <sub>p,i</sub>	Temperatura da partícula para classe i	[K]
T <sub>w</sub>	Temperatura de parede	[K]
V	Voláteis	adimensional
V <sub>o</sub>	Voláteis inicial	adimensional
Símbolos gregos		
$\rho_g$	Massa específica do gás	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{p,i}^0$	Massa específica do carvão inicial para classe i	[kg m <sup>-3</sup> ]
$\omega_i$	Peso da classe i	adimensional
$\mu$	Viscosidade dinâmica	[Pa s]
$\alpha$	Expoente diametral modelo de casca	adimensional
$\beta$	Expoente cinético	adimensional
$\varepsilon$	Poder emissivo	adimensional
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup> ]

$\phi$

Expoente de conversão modelo de adimensional  
casca

Abreviaturas e acrômimos

DTF

*Drop Tube Furnace*

## ANEXO A – Resultado de distribuição granulométrica



### DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra : CB1 Type produit : Pó Client : UFRGS - LACER Comentários : Após calibração Líquido : Water (eau) Agente dispersante : Operador : Aline Empresa : UFRGS - LACER Localização : Porto Alegre - RS Data : 09/09/2019 Hora : 15:24:24 Índice med. : 5638	Ultrassom : 60 s Concentração : 116 Diâmetro a 10% : 3.58 mu Diâmetro a 50% : 29.86 mu Diâmetro a 90% : 64.98 mu Diâmetro médio : 32.73 mu Fraunhofer : Densidade/Fator : Superfície específica : Diluição automática : Sim / Não Medida./Limp. : 60/60/4 SOP : UFRGS L
--	--

Valores cumulativos particulares						in volume / passante
x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0	
Q3	0.51	3.57	21.44	99.80	100.00	

x : diâmetro / mu    Q3 : valor cumulativo / %    q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	112.00

