

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

MODELAGEM DA COMBUSTÃO DE CARVÃO EM UM FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Leonardo Zimmer

Dissertação para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, maio de 2012

# MODELAGEM DA COMBUSTÃO DE CARVÃO EM UM FORNO DE QUEDA LIVRE

por

Leonardo Zimmer  
Engenheiro Mecânico

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

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

Aprovada por:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio, PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Osório, PPGEM/UFRGS

Prof.<sup>a</sup> Dra Thamy Cristina Hayashi, PROMEC/UFRGS

Prof. Dr. Francis H. R. França, Ph.D.  
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 31 de maio de 2012

*Aos meus pais, Dulci e Ingo;  
ao meu irmão, Juliano; e  
ao meu amor, Clarissa.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores Paulo Schneider e Fernando Pereira pela orientação e pela amizade.

Aos professores do PROMEC pelo empenho e pela dedicação ao ensino e pesquisa.

Aos sócios da GYRUM e aos colegas do Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos (GESTE).

Também, à CAPES pela bolsa de mestrado e à UFRGS pela estrutura de ensino e pesquisa.

## RESUMO

O estudo de parâmetros cinéticos para a queima de carvão se dá através de utilização de equipamentos laboratoriais como o forno de queda livre (DTF). O presente trabalho trata do desenvolvimento e análise de um modelo numérico unidimensional de um DTF. A modelagem é realizada a partir de dados da literatura, e as equações discretizadas que caracterizam os fenômenos do escoamento, da transferência de calor e da combustão do carvão foram programadas na linguagem FORTRAN 90. Os resultados são comparados com um modelo de referência e com dados experimentais, e apresentaram boa concordância. Um estudo de sensibilidade é realizado para entender o comportamento da queima de carvão frente a mudanças de alguns parâmetros de operação do DTF. A análise de sensibilidade mostrou a versatilidade do modelo e, conseqüentemente, do experimento. A partir da variação da concentração de  $O_2$ , da temperatura de operação e das vazões de entrada pode-se obter uma gama de resultados. O uso do modelo aqui apresentado concomitante com resultados experimentais resulta em um estudo aprofundado dos parâmetros cinéticos de combustão de carvão.

Palavras-chave: Combustão; Forno de Queda Livre; Parâmetros Cinéticos; Carvão;

## **ABSTRACT**

The study of kinetic parameters for coal combustion occurs through use of laboratory equipment such as drop tube furnace (DTF). The present work shows the development and analysis of a one-dimensional numerical model of a DTF. The modeling is developed from literature works, and the discrete equations that characterize the flow, heat transfer and coal combustion are programmed in FORTRAN 90 language. The results are compared with a reference model and experimental data, and showed good agreement. A sensitivity study is performed to understand the behavior of coal combustion due to changes of some working parameters of the DTF. The sensitivity analysis showed the versatility of the model and thereby the experiment. From the variation of the O<sub>2</sub> concentration, operating temperature and input flow rates a range of results can be obtained. Using the model presented here together with experimental results leads to a detailed study of the kinetic parameters of coal combustion.

Keywords: Combustion; Drop Tube Furnace; Kinetic Parameters; Coal;

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação .....	1
1.2	Revisão Bibliográfica .....	3
1.3	Objetivo e organização .....	6
<b>2</b>	<b>COMBUSTÃO DE CARVÃO.....</b>	<b>8</b>
2.1	Composição do carvão .....	8
2.2	Modelo da combustão .....	9
2.2.1	Processo de secagem .....	9
2.2.2	Modelos de devolatilização .....	9
2.2.3	Combustão do carbono fixo .....	11
2.2.4	Modelo da combustão de uma partícula de carbono .....	12
2.2.4.1	Modelo simplificado de uma camada.....	13
2.2.4.2	Modelo simplificado de dupla camada.....	19
2.3	Regimes de combustão .....	20
2.3.1	Regime I – Controle pela cinética química .....	21
2.3.2	Regime III – Controle pela difusão .....	22
2.3.3	Regime II – Controle intermediário .....	22
2.4	Modelos de diminuição do tamanho da partícula.....	23
<b>3</b>	<b>FORNO DE QUEDA LIVRE (DTF) .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....</b>	<b>32</b>
4.1	Experimento de Ballester e Jimenez, 2005. ....	32
4.2	Equações governantes .....	36
4.2.1	Equações de conservação de massa.....	36

4.2.1.1	Conservação da massa da fase sólida .....	36
4.2.1.2	Equação para o <i>char</i> .....	37
4.2.1.3	Equação dos voláteis .....	39
4.2.1.4	Equações auxiliares .....	41
4.2.2	Equações da massa da fase gasosa .....	42
4.2.3	Equação da energia para a partícula .....	44
4.3	Modelos de transferência de calor em queima de carvão.....	44
4.3.1	Convecção .....	44
4.3.2	Radiação .....	45
4.3.3	Calor de combustão .....	45
4.3.4	Calor de devolatilização .....	45
4.4	Propriedades .....	46
4.4.1	Condutividade térmica .....	46
4.4.2	Viscosidade .....	47
4.4.3	Coefficiente de difusão de espécies .....	48
4.4.4	Entalpia de devolatilização.....	50
4.5	Método numérico de solução .....	50
4.5.1	Tamanho da malha .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>53</b>
5.1	Comparação com modelo de referência, de Ballester e Jimenez, 2005. ...	54
5.2	Análise de sensibilidade do sistema .....	58
5.2.1	Variação da concentração de oxigênio.....	58
5.2.2	Variação da vazão mássica total de gases .....	60
5.2.3	Variação da alimentação de carvão .....	65
5.2.4	Variação da temperatura de operação do DTF.....	66
5.2.5	Variação do diâmetro da partícula.....	68



<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Oferta mundial de energia primária e energia elétrica por fonte no ano de 2008. [Adaptado de EPE, 2011].....	1
Figura 1.2	Oferta de energia elétrica no Brasil no ano de 2010. [Adaptado de EPE, 2011].....	2
Figura 2.1	Composição do carvão uma amostra de carvão brasileiro da Camada Bonito [Adaptado de BTU Cottbus, 2010].....	8
Figura 2.2	Esquema geral da queima de carbono. [Adaptado de Turns, 2000]..	12
Figura 2.3	Perfis de temperatura e espécies para modelo de uma camada. [Fonte: Coelho e Costa, 2007].....	14
Figura 2.4	Circuito elétrico análogo. [Fonte: Coelho e Costa, 2007].....	18
Figura 2.5	Perfil de temperatura e espécies para modelo de duas camadas de combustão de uma partícula de carbono. [Adaptado de Coelho e Costa, 2007].....	20
Figura 2.6	Regimes de combustão de <i>char</i> . [Adaptado de Basu, 2006].....	21
Figura 3.1	Diagrama de um DTF. [Adaptado de Milenkova <i>et al.</i> , 2003].....	26
Figura 3.2	Esquema de um DTF. [Adaptado de Ballester e Jimenez, 2005].....	27
Figura 3.3	Esquema de um DTF. [Adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2010].....	29
Figura 3.4	DTF isotérmico apresentado pelo Department of Energy Plant Technology of Bochum University, 2012.....	30
Figura 4.1	Esquema do DTF usado no presente trabalho. [Adaptado de Ballester e Jimenez, 2005].....	33
Figura 4.2	Distribuição granulométrica das partículas de carvão. [ Fonte: Ballester e Jimenez, 2005].....	34
Figura 4.3	Fluxograma da sequência de resolução do problema utilizando o método de volume finitos.....	51
Figura 4.4	Erro relativo das principais variáveis do modelo conforme o número de volumes, para a temperatura de operação de 1723K e $\alpha=1/3$ .....	52

Figura 5.1	Valores calculados da fração não queimada $U$ ao longo do reator operando a 1573 K e valores de $\alpha=0$ , $\alpha=0,08$ e $\alpha=0,33$ . Partícula de diâmetro médio de 52,2 $\mu\text{m}$ . A) dados de Ballester e Jimenez, 2005, e B) do presente trabalho.....	55
Figura 5.2	Valores calculados da fração não queimada $U$ ao longo do reator para uma temperatura de 1723 K gerados pelo modelo de referência para valores de $\alpha=0$ , $\alpha=0,08$ e $\alpha=0,33$ ; partícula de diâmetro médio de 52,2 $\mu\text{m}$ A) dados de Ballester e Jimenez, 2005, e B) do presente trabalho.....	56
Figura 5.3	Valores da fração não queimada $U$ ao longo do reator para várias temperaturas; Comparativo entre valores do modelo de Ballester e Jimenez, 2005, em preto e branco, para $\alpha=0,08$ e partículas de diversos tamanhos; e do presente trabalho, em cores, para valores de $\alpha=0,33$ e partículas de diâmetro médio de 52,2 $\mu\text{m}$ .....	57
Figura 5.4	Comportamento da fração não queimada $U$ para diferentes frações molares de oxigênio em base seca na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema, $\alpha=1/3$ .....	59
Figura 5.5	Comportamento da fração não queimada $U$ para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema, $\alpha=1/3$ .....	61
Figura 5.6	Variação da fração mássica de $O_2$ , $y_{O_2}$ , e da fração mássica de $O_2$ na superfície da partícula, $y_{O_2s}$ , ao longo do reator, para a variação da vazão mássica dos gases, para temperatura de 1723 K, $\alpha=1/3$ .....	62
Figura 5.7	Detalhamento da variação da fração mássica de $O_2$ , $y_{O_2}$ , e da fração mássica de $O_2$ na superfície da partícula, $y_{O_2s}$ , na região inicial do reator, para a variação da vazão mássica dos gases, para temperatura de 1723 K, $\alpha=1/3$ .....	62
Figura 5.8	Comportamento da fração não queimada $U$ para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema, $\alpha=1/3$ .....	64

Figura 5.9	Temperatura das partículas, $T_p$ , para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema, $\alpha=1/3$ .....	65
Figura 5.10	Comportamento da fração não queimada $U$ para variação da taxa de alimentação de carvão para a temperatura de 1723K no sistema, $\alpha=1/3$ .....	66
Figura 5.11	Comportamento da fração não queimada $U$ para a variação da temperatura de operação do DTF, $\alpha=1/3$ .....	67
Figura 5.12	Comportamento da razão entre as resistências cinética e difusiva para várias temperaturas, $\alpha=1/3$ .....	68
Figura 5.13	Comportamento da fração não queimada $U$ para a variação do diâmetro de partícula, com uma temperatura de operação de 1723 K do DTF, $\alpha=1/3$ .....	69
Figura 5.14	Comportamento da fração não queimada $U$ para maiores diâmetros de partículas, com uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e $\alpha=1/3$ .....	70
Figura 5.15	Variação da temperatura das partículas, $T_p$ , para diferentes diâmetros de partículas, ao longo do reator; para uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e $\alpha=1/3$ .....	71
Figura 5.16	Comportamento da razão entre a resistência cinética e difusiva para diferentes diâmetros de partículas, ao longo do reator; para uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e $\alpha=1/3$ .....	72

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Temperaturas de operação e vazões de operação do DTF para cada ensaio descrito por Ballester e Jimenez, 2005.....	33
Tabela 4.2	Características do carvão empregado por Ballester e Jimenez, 2005.....	34
Tabela 4.3	Parâmetros cinéticos da queima do carvão para diferentes valores de $\alpha$ .....	35
Tabela 5.1	Condições de entrada no reator calculadas a partir dos dados do experimento de referência de Ballester e Jimenez, 2005.....	53
Tabela 5.2	Parâmetros cinéticos da queima do carvão para diferentes valores de $\alpha$ .....	53
Tabela 5.3	Valores das vazões de entrada e velocidades dos gases para variação da fração molar de O <sub>2</sub> em base seca em torno do valor de nominal de 8%.....	58
Tabela 5.4	Valores de vazão mássica na admissão do DTF obtidos em função da variação das vazões volumétricas de CH <sub>4</sub> e de ar na admissão do combustor do DTF com concentração de O <sub>2</sub> fixa em 8%.....	60
Tabela 5.5	Valores de vazão mássica na admissão do DTF obtidos em função da variação das vazões volumétricas de CH <sub>4</sub> e de ar na admissão do combustor do DTF com concentração de O <sub>2</sub> fixa em 8%.....	63

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BP	British Petroleum
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
DTF	Drop Tube Furnace
EES	Engineering Equation Solver
EFR	Entrained Flow Reactor
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FIB	Focused Ion Beam
IEA	International Energy Agency
IPFR	Isothermal Plug Flow Reactor
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermogravimetric Analysis
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XRD	X-Ray Diffraction

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Fator pré-exponencial, m/s
$A_C$	Fator pré-exponencial da oxidação do <i>char</i> , kg/m <sup>2</sup> sPa
$A_V$	Fator pré-exponencial da devolatilização, 1/s
$A_{st}$	Área da seção transversal, m <sup>2</sup>
$c_p$	Calor específico a pressão constante da partícula, kJ/kg
$c_v$	Calor específico a volume constante da partícula, kJ/kg
$C_p$	Fração mássica de carbono de uma partícula, kg de carbono/kg de partícula
$C$	Fração mássica de carbono, kg de carbono/ kg de partícula
$d_p$	Diâmetro da partícula, m
$D_i^M$	Coefficiente de difusividade da espécie $i$ na mistura, m <sup>2</sup> /s
$D_{AB}$	Coefficiente de difusão da espécie A na espécie B, m <sup>2</sup> /s
$E_A$	Energia de ativação, J/mol
$E_V$	Energia de ativação da reação de devolatilização, J/mol
$E_C$	Energia de ativação para a oxidação do <i>char</i> , J/mol
$e_{rel}$	Erro relativo
$H_C$	Entalpia de combustão, J/kg
$H_V$	Entalpia de devolatilização, J/kg
$k$	Constante de <i>Boltzmann</i> , J/K
$k_C$	Constante da taxa de reação do carbono, m/s
$k'_C$	Constante da taxa de oxidação do <i>char</i> , kg/m <sup>2</sup> s
$k_V$	Constante específica da taxa de devolatilização, s <sup>-1</sup>
$M_{AB}$	Soma inversa das massas molares de A e B, kmol/kg
$M_C$	Massa molecular do carbono, kg/mol
$M_i$	Massa molecular da espécie $i$ , kg/mol
$M'_i$	Massa molecular da espécie $i$ , g/mol
$M_{mist}$	Massa molecular da mistura, kg/mol
$\dot{m}$	Vazão mássica, kg/s

$\dot{m}_c$	Taxa de combustão da partícula de carbono, kg/s
$\dot{m}_{i,r}$	Taxas de reação do elemento i, kg/s
$N_p$	Número de partículas de carvão por kg de carvão, kg <sup>-1</sup>
$Nu$	Número de Nusselt
$p$	Pressão, Pa
$P$	Pressão, bar
$\dot{Q}_v$	Calor de devolatilização, W
$\dot{Q}_c$	Calor de combustão do carbono fixo, W
$\dot{Q}_{conv}$	Troca de calor por convecção, W
$\dot{Q}_{rad}$	Troca de calor por radiação, W
$r$	Raio da partícula, m
$R_C$	Taxa de reação do carbono, kg/m <sup>2</sup> s
$R$	Constante e a constante do gás, J/kg·K
$R_{cin}$	Resistência cinética, s/kg
$R'_{cin}$	Resistência cinética modificada, s/kg
$R_{dif}$	Resistência de difusão, s/kg
$R'_{dif}$	Resistência de difusão modificada, s/kg
$Re$	Número de Reynolds
$Ru$	Constante universal dos gases, J/mol·K
$S_{i,j}$	Relação da massa da espécie i por massa do comburente na reação da espécie j
$T_p$	Temperatura da partícula, K.
$T_g$	Temperatura do gás, K
$T_w$	Temperatura da parede do reator, K
$T^*$	Temperatura adimensional
$t$	Tempo, s
$u_p$	Velocidade da partícula, m/s
$u$	Velocidade dos gases, m/s
$u_{r,O_2}$	Velocidade absoluta do oxigênio, m/s
$u_r$	Velocidade média dos gases, m/s
$U^*$	Fração mássica queimada
$U$	Fração não queimada da partícula



$V$	Fração mássica de voláteis, kg matéria devolatilizável/ kg de partícula
$V_{r,O_2}$	Velocidade de difusão do oxigênio, m/s
$\dot{W}$	Termo fonte das reações heterogêneas e homogêneas, kg/sm <sup>3</sup>
$X_i$	Fração molar da espécie $i$
$y$	Fração mássica

#### Sub-índices

$k$	Índice da reação
$i, j$	Espécie química
$p$	Partícula
$s$	Superfície da partícula
$A$	Cinzas
$H$	Umidade
$C$	Carbono
$V$	Voláteis

#### Super-índices

0	Condição inicial
0	Condição anterior
1	Condição atual

#### SÍMBOLOS GREGOS

$\rho$	Massa específica, kg/m <sup>3</sup>
$\forall$	Volume, m <sup>3</sup>
$\lambda_g$	Condutividade térmica do gás, W/m K.
$\lambda_i$	Condutividade térmica da espécie $i$ , W/m K.
$\varepsilon$	Emissividade da partícula de carvão
$\varepsilon_{AB}$	Energia potencial mínima entre as duas moléculas, A e B
$\sigma$	Constante de Stefan–Boltzmann, W / m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>
$\sigma$	Diâmetro de colisão, Å
$\sigma_{AB}$	Comprimento característico entre A e B, Å

$\phi_{ij}$	Parâmetro de interação da espécie i com a espécie j
$\mu_i$	Viscosidade da espécie i, Ns/m <sup>2</sup>
$\Omega_v$	Integral de colisão
$\Omega_{D,AB}$	Integral de colisão de difusão
$\Phi$	Variável em análise

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

O carvão continua sendo o combustível fóssil mais abundante na terra e corresponde a maior parte da produção da eletricidade de vários países, CGEE, 2012, e continuará a desempenhar um papel importante na oferta mundial de energia por muitas décadas.

Segundo BP, 2012, o consumo de carvão cresceu 5,4% em 2011, sendo o único combustível fóssil a registrar um crescimento acima da média e constitui a forma de energia que possui rápido crescimento fora as energias renováveis. O carvão em 2011 foi responsável por 30,3% do consumo de energia global, a maior participação desde 1969.

A oferta mundial de energia primária e energia elétrica por fonte segundo EPE, 2011, para o ano de 2008 pode ser vista na Figura 1.1.

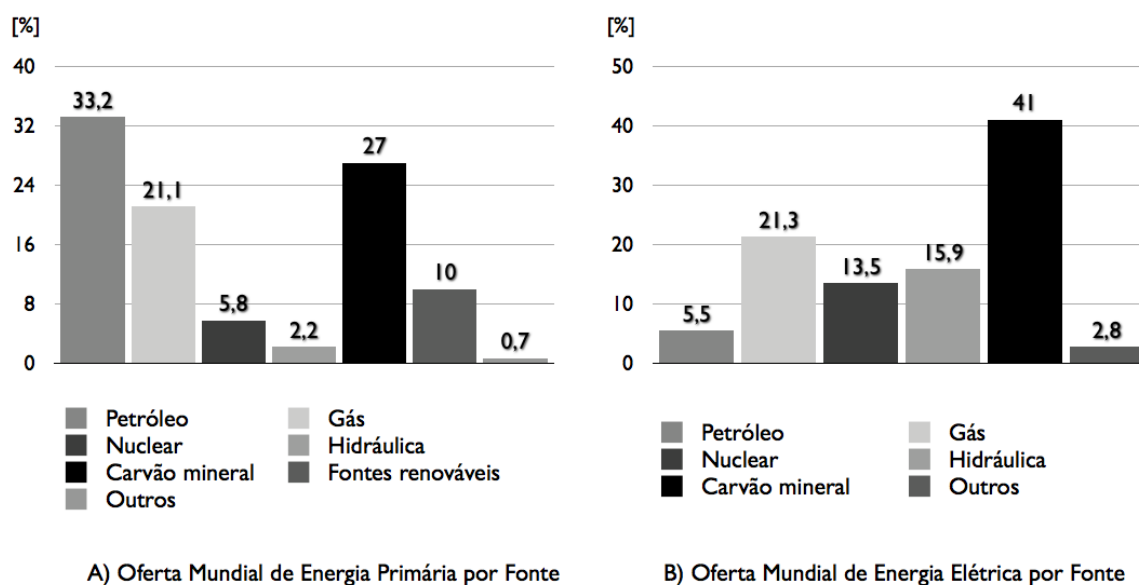


Figura 1.1 – Oferta mundial de energia primária e energia elétrica por fonte no ano de 2008.

[Adaptado de EPE, 2011]

Pela análise da Figura 1.1 é possível notar que, em 2008, o carvão possuía grande contribuição, de 27 %, para a matriz energética mundial, essencialmente na produção de energia elétrica, 41%.

No entanto, no Brasil, a oferta de energia primária é distribuída mais uniformemente entre as fontes não renováveis e as renováveis. Enquanto que a oferta de energia elétrica no

Brasil por fonte é dominada por fontes renováveis. A oferta de energia no Brasil pode ser vista na Figura 1.2.

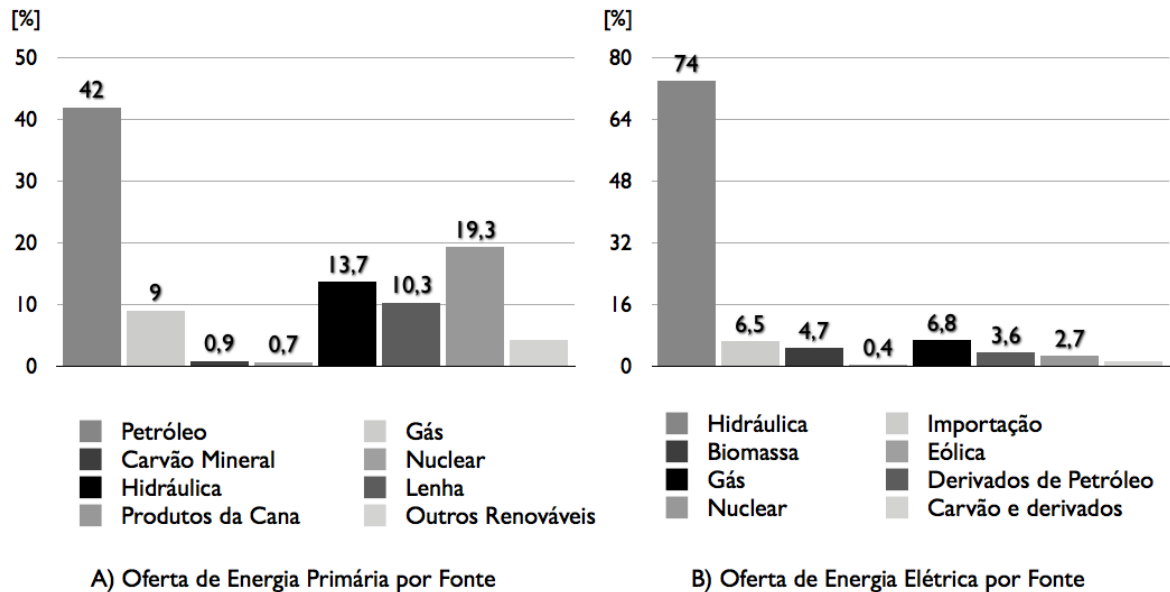


Figura 1.2 - Oferta de energia elétrica no Brasil no ano de 2010.

[Adaptado de EPE, 2011]

A partir da Figura 1.2 é interessante notar que a geração interna hidráulica responde por montante superior a 74% da oferta e que a contribuição do carvão na matriz energética brasileira é pequena, próxima a 1%. É importante destacar a forte dependência dos recursos hídricos, sendo que em momentos de seca o sistema energético corre riscos de apagão, como o que aconteceu no ano de 2001. Isso remete a necessidade da diversificação da matriz brasileira através de fontes de energia mais constantes como as termelétricas.

O carvão tem sofrido pressões ambientalistas intensas face às questões voltadas para o aquecimento global e emissões de poluentes. Entretanto as tecnologias de “carvão mais limpo” têm acompanhado as necessidades técnicas e não impedem o seu uso no mundo, com destaque de seu uso ainda intenso nos países desenvolvidos.

No Brasil, o carvão mineral nacional destina-se essencialmente à geração de energia elétrica, sendo essa parcela 80 % de todo o carvão produzido no país, CGEE, 2012. Outro dado é que o uso do carvão para geração de eletricidade no Brasil em 2010 cresceu 28,3% em relação ao ano anterior, EPE, 2011.

IEA, 2012, afirma que são necessárias políticas para incentivar a implantação de tecnologias mais eficientes, tecnologias de carvão limpo, particularmente aquelas que podem

oferecer reduções significativas nas emissões de gases de efeito estufa através da captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>.

Frente ao panorama mundial da utilização do carvão, a busca pelo melhor aproveitamento do recurso é um dever da sociedade, e parte desse desafio é o estudo de sua combustão e dos parâmetros que afetam sua eficiência.

O estudo da queima do carvão brasileiro requer o conhecimento dos parâmetros cinéticos e para isso será apresentada uma breve revisão dos principais experimentos e métodos utilizados para a caracterização e obtenção desses parâmetros.

## 1.2 Revisão Bibliográfica

A análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis – TGA*) tem sido amplamente usada para estudar materiais carbonáceos, sendo que a amostra é aquecida em atmosfera e temperatura controladas, e sua massa constantemente medida. As reações heterogêneas e homogêneas consomem a massa da amostra e a partir dessa taxa de consumo de massa é possível calcular a reatividade de cada carvão, Machado *et al.*, 2011.

A balança termogravimétrica é usada para estudar a reatividade de materiais carbonosos. Numa primeira etapa, através da pirólise é produzido, em atmosfera inerte, um resíduo carbonoso chamado *char* que pode ser gaseificado ou queimado, no próprio equipamento, numa segunda etapa, como realizado por Machado *et al.*, 2011 e Le Manquais *et al.*, 2009. O *char* para a segunda etapa também pode ser proveniente de outros equipamentos, como o forno de queda livre (*Drop Tube Furnace – DTF*), Le Manquais *et al.*, 2009, ou Reator Isotérmico Plug Flow (IPFR), Haas *et al.*, 2001.

Machado *et al.*, 2011, comentam que as termobalanças não simulam as reais condições que o *char* está submetido em alto-fornos, porém por possuir uma metodologia padronizada as taxas de reação para diferentes *char* podem ser comparadas.

Outro equipamento utilizado para a análise dos parâmetros cinéticos é o forno de queda livre (DTF). Este equipamento é capaz de criar um ambiente que simula condições próximas às industriais, em particular o curto tempo de residência, as altas temperaturas e as altas taxas de aquecimento, Ulloa *et al.*, 2005. Portanto, podem ser utilizados para produzir *char* devolatilizado ou pirolisado ou mesmo para análise da reatividade do carvão através da queima do carvão em seu interior. A partir do conhecimento dos fenômenos que regem a combustão no interior de um DTF é possível, através de modelos numéricos e de dados experimentais, obter os parâmetros de oxidação do carvão, Ballester e Jimenez, 2005.

A caracterização das partículas de *char* também é realizada através de outras técnicas que verificam a porosidade, a morfologia e a petrografia da amostra. Por exemplo, com a análise por imagem de um microscópio eletrônico de varredura (*Scanning electron microscope* - SEM), [Osório *et al.*, 2004, Yu *et al.*, 2007a, Le Manquais *et al.*, 2009], é possível conhecer a morfologia das partículas de *char*.

Com essa sucinta explicação de análise da queima de carvão e sua caracterização, é apresentada, a seguir, uma revisão histórica da utilização dos dois principais experimentos, TGA e DTF.

Card e Jones, 1995, utilizaram um forno de queda livre (DTF) juntamente com um dispositivo óptico para estudar a combustão de carvão e a formação de cinzas. A combustão foi monitorada como função do comprimento do forno com um escoamento laminar, e, portanto, com o tempo de residência. A investigação abrangeu tanto a variação do tamanho da partícula quanto a quantidade de carbono não queimado.

Lu *et al.*, 2000, utilizaram um DTF para caracterizar amostras de carvões australianos. Todos os *chars* foram obtidos para três temperaturas (900, 1200 e 1500 °C), com tempo de residência de aproximadamente 1 s. A taxa de aquecimento das partículas foi de  $10^4$  °C/s. A pirólise foi completada em pressão atmosférica e em um ambiente levemente oxidante (1% de O<sub>2</sub> em volume). A caracterização dos *chars* foi determinada pelo uso de técnicas como análise química, difração de raio-X (XRD), microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM), e um novo método de feixe de íon focalizado (FIB).

Haas *et al.*, 2001, testaram cinco tipos de carvão betuminosos, um linhito e quinze misturas dos anteriores num reator isotérmico de escoamento uniforme (IPFR). O reator foi operado num regime de temperatura de 1223 - 1673 K, com 5% de concentração de oxigênio e o tempo de residência da partícula variava de 5 a 1300 ms. O objetivo do trabalho era examinar se ambas a devolatilização e a combustão do *char* das misturas de carvão poderiam ser determinadas pelas características dos carvões originários.

Cloke *et al.*, 2002, utilizaram um DTF para testar catorze tipos de carvões no intuito de comparar com testes previamente feitos em um combustor de 1 MW. Cada carvão foi caracterizado usando análise imediata e testes convencionais de petrografia bem como um teste para fração de não reativos usando análise de imagem. As frações inicialmente foram pirolizadas a 1300 °C por 200 ms em um ambiente de 1 % de volume de oxigênio em nitrogênio. A reatividade, morfologia e área superficial dos resíduos carbonosos, *chars*, foram

avaliadas usando técnicas térmicas, ópticas e de absorção. Cada fração de *char* foi então passada novamente pelo DTF a 1300 °C agora com tempo de residência de 600 ms e uma atmosfera de 5% de volume de oxigênio em nitrogênio para avaliar a propensão à queima completa. As características dos carvões, dos *chars* e dos resíduos da requeima foram comparados para determinar se possuíam qualquer ligação entre queima completa, produtos intermediários do *char* e composição do carvão. Os testes confirmaram os resultados encontrados na câmara de 1 MW.

Osório *et al.*, 2004, estudaram o desempenho da combustão e as propriedades do carvão brasileiro sub-bituminoso da Mina do Faxinal para uso em alto-fornos. Amostras do carvão foram caracterizadas e testadas para reatividade do carvão em forno de queda livre. Os resultados foram comparados com testes de TGA realizados em ar ambiente a fim de explorar a capacidade de classificar o desempenho de carvão sob taxas de aquecimento altas, e condições de altas temperaturas que se aproximam, em alguns aspectos, de queima de combustível pulverizado e injeção de alto-forno. Misturas do carvão brasileiro e de importado foram analisadas em TGA para avaliar a reatividade ao CO<sub>2</sub>. Um dos resultados foi de que a mistura seria viável até 50%. O carvão brasileiro apresentou uma eficiência da combustão (*burnout*) maior nos testes TDF e uma taxa de reação maior em comparação ao carvão importado.

Ballester e Jimenez, 2005, utilizaram os dados experimentais obtidos a partir de um DTF para criar um modelo numérico que representasse os fenômenos envolvidos na queima do carvão. Combinando os dados experimentais com o modelo foi possível propor algumas modificações para o procedimento tradicional (baseado na curva de Arrhenius) de medição de parâmetros de oxidação do carvão. O método sugerido é menos sensível aos ruídos dos resultados experimentais e é menos afetado pelos erros aleatórios. Enquanto que o método da curva de Arrhenius requer uma solução explícita para o coeficiente da taxa de oxidação do *char*, o procedimento de minimização de erro admite modelos mais complexos.

O novo método, que leva em conta o modelo de combustão baseado na superfície externa e compara com resultados experimentais para obter os parâmetros cinéticos, obteve bons resultados. Apresentou uma boa tendência de evolução da partícula ao longo do reator e com o método de otimização de erros conseguiu prever os valores do fator pré-exponencial  $A_C$  e energia de ativação  $E_C$  de menores desvios dos dados experimentais. Em particular, o progressivo decaimento na taxa de oxidação aparente foi reproduzido adequadamente.

Silva Filho e Milioli, 2008, estudaram os parâmetros cinéticos do carvão brasileiro betuminoso através da aplicação de testes TG não-isotérmicos e também o teste de análise

diferencial térmica (DTA) foi aplicada para avaliar as características homogêneas e heterogêneas da combustão. E conforme os autores a energia de ativação para a primeira combustão, considerada a combustão simultânea dos voláteis e do carbono fixo, é igual a 135,1 [kJ/mol] e para a segunda combustão, considerada a combustão somente do carbono fixo, é igual a 85,1 [kJ/mol]. O fator pré-exponencial para a primeira combustão é igual a  $6,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  e para a segunda combustão é igual a  $8,4 \text{ s}^{-1}$ .

Le Manquais *et al.*, 2009, compararam a reatividade de *chars* gerados em fornos de queda livre (DTF) com aqueles gerados em balança termogravimétrica (TGA) para um carvão betuminoso. Através de imagem do SEM e análise da área superficial método de BET dos *chars* produzidos pelos dois experimentos, foi concluído que as amostras produzidas pelo DTF assemelhavam mais ao *char* industrial, em que eram altamente porosos e extensivamente inchados. As partículas de *char* produzidas pela devolatilização no DTF não puderam ser reproduzidas pelo TGA, simplesmente porque o TGA não pode prover a mesma taxa de aquecimento que o DTF, tornando a comparação entre os dois métodos difícil.

Alvarez *et al.*, 2011, utilizaram programas computacionais de mecânica dos fluidos (CFD) para testes de combustão de carvão em razões de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  diferentes (21-35% vol  $\text{O}_2$ ) em um reator de fluxo arrastado (EFR), sendo este também considerado como um DTF. Esta condição de excesso de oxigênio é denominada oxí-combustão. Os perfis de temperatura, as taxas de combustão, a fração queimada e as concentrações das principais espécies, como  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  foram previstas e comparadas com o caso de referência, ar atmosférico. Os dados experimentais do EFR foram usados para validar o modelo numérico. Os resultados numéricos obtiveram uma boa concordância com dados experimentais.

### 1.3 Objetivo e organização

O principal objetivo do presente trabalho é o estudo da queima de carvão em um forno de queda livre (DTF). A partir de dados da literatura, foi construído um modelo numérico unidimensional de um DTF com foco nos processos de reação do carvão. O modelo desenvolvido é comparado com um modelo adotado como o de referência e com dados experimentais. Também é realizado um estudo de sensibilidade do modelo para entender seu comportamento frente a mudanças de alguns parâmetros.

O trabalho é organizado da seguinte forma:

O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica dos métodos e experimentos para estudo da queima de carvão e a motivação para este trabalho.



O Capítulo 2 traz a fundamentação teórica para queima de carvão, onde é apresentada a composição típica do carvão, os modelos e os processos de queima do carvão e os regimes de combustão.

O Capítulo 3 descreve o funcionamento de um forno de queda livre, suas geometrias e condições de operações.

O Capítulo 4 apresenta o DTF estudado, os dados de operação e experimentais disponíveis na literatura que possibilitam a sua modelagem, além de detalhar a metodologia utilizada no desenvolvimento do modelo. No fim desse capítulo é apresentado o método de solução numérico utilizado.

O Capítulo 5 mostra os resultados do estudo, começando com a comparação do um modelo de referência e dados experimentais e terminando com a análise de sensibilidade do sistema.

O Capítulo 6 finaliza o presente trabalho com as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 COMBUSTÃO DE CARVÃO

A presente seção inicia com a composição do carvão. São apresentados os modelos adotados para seu processo de secagem, devolatilização e a combustão do *char*. Também são abordados os regimes de combustão e os modelos de diminuição da partícula de carvão.

### 2.1 Composição do carvão

Segundo Glassman e Yetter, 2008, o carvão é um combustível natural, que contém carbono, umidade, minerais que geram cinzas, e um grande número de diferentes hidrocarbonetos que volatilizam quando a combustão é inicializada.

A composição do carvão pode ser obtida através do teste de Análise Imediata da ABNT, que determina a composição do carvão, em fração mássica de umidade, matéria volátil, cinza e carbono fixo. A Figura 2.1 ilustra esta diferenciação das partes para uma amostra de carvão brasileiro da Camada Bonito.

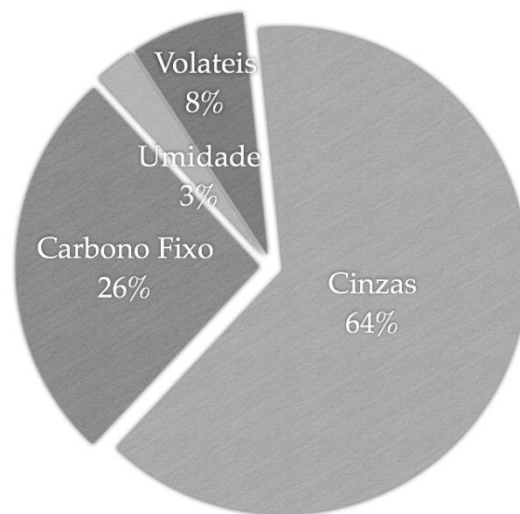


Figura 2.1 – Composição do carvão uma amostra de carvão brasileiro da Camada Bonito

[Adaptado de BTU Cottbus, 2010]

A quantidade de volátil é uma fração da massa do combustível original que evolui como gás quando o combustível é aquecido. Carbono fixo é a massa de carbono que permanece depois de os voláteis terem escapados. A quantidade de cinzas é a porção de sólido que

permanece quando o carbono fixo é completamente oxidado, deixando para trás matéria mineral oxidada conforme Glassman e Yetter, 2008.

Além da análise imediata da ABNT, a análise elementar da ABNT do carvão permite conhecer os elementos químicos que participam das reações e constituem o carvão, com a determinação do percentual em massa do carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, este último estimado por diferença.

## **2.2 Modelo da combustão**

O processo de combustão de uma partícula de carvão se inicia pelo aquecimento da partícula, com a consequente retirada da umidade existente. Após a secagem total da partícula, ela continua a receber calor do meio, aumentando ainda mais sua temperatura e dando início ao processo de devolatilização. Os gases gerados são rapidamente queimados, e o que permanece da devolatilização é chamado de resíduo carbonoso de carvão, ou *char* Glassman e Yetter, 2008. Este é o processo final na qual o carbono fixo é oxidado por meio de reações heterogêneas. Apesar de serem apresentados em sequência, os processos podem ocorrer simultaneamente segundo Smoot e Smith, 1985.

### **2.2.1 Processo de secagem**

Segundo Souza-Santos, 2004, o processo de secagem é o primeiro a ocorrer durante o aquecimento do combustível sólido. Em pressões atmosféricas, esse processo ocorre entre uma faixa de temperatura que inicia à temperatura ambiente e se estende 380 K. Apesar da aparente simplicidade, o processo de secagem de uma partícula sólida é uma combinação complexa de eventos que envolve três fases: água líquida, vapor d'água, e a fase porosa do sólido por onde o líquido e o vapor migram.

O nível de complexidade adotado para esse processo é dependente da importância do teor de umidade contida no carvão para o modelo adotado.

### **2.2.2 Modelos de devolatilização**

Segundo Glassman e Yetter, 2008, a liberação da matéria volátil conforme o combustível é aquecido é chamado de devolatilização, sendo um processo chave para a

combustão de combustíveis sólidos. Os gases voláteis queimam mais rápido que as partículas de resíduo carbonoso de carvão remanescentes. Por isso são importantes para a ignição e estabilidade da chama e têm um papel importante na formação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Além disso, o processo de devolatilização determina a quantidade de *char* que permanece para ser queimado, assim como suas características físicas. As quantidades de voláteis liberados dependem do tipo de carvão. A variação é significativa, podendo ser de um máximo de 50% (por massa) para carvão de baixo e médio *rank* até poucos pontos percentuais para carvões antracitos, com características semelhantes ao grafite.

Segundo Yu *et al.*, 2007b, as partículas de carvão experimentam transformações física e quimicamente complexas durante seu aquecimento, liberando matéria volátil e gerando resíduos sólidos. A devolatilização é referenciada como pirólise quando o carvão é devolatilizado em atmosfera de gás inerte. A devolatilização e a pirólise normalmente são diferenciadas em função das composições química do *char* e da composição da matéria volátil. A pirólise começa com a quebra das pontes carbono-hidrogênio ou carbono-carbono, resultando na formação de grupos de radicais livres como  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{O}$ -, entre outros. Estes radicais livres são altamente reativos e facilmente combinados na fase gás para produzir os compostos alifáticos, principalmente metano, e água. Há também a liberação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , e  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

De acordo com Smoot e Smith, 1985, Williams *et al.*, 2000, e Glassman e Yetter, 2008, o processo de devolatilização pode ser representado por um modelo simples de um único passo e de primeira ordem. A expressão sugerida por esses autores relaciona a quantidade de matéria volátil que ainda permanece no carvão, dada por:

$$\frac{dV}{dt} = k_v (V^0 - V) \quad (2.1)$$

$$k_v = A_v \exp\left(-\frac{E_v}{R_u T_p}\right) \quad (2.2)$$

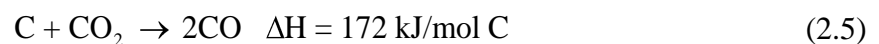
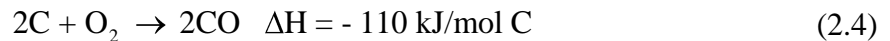
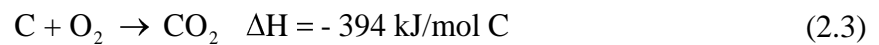
onde  $dV/dt$  é a taxa de consumo da fração de voláteis ( $\text{s}^{-1}$ ),  $k_v$  é a constante específica da taxa de devolatilização ( $\text{s}^{-1}$ ),  $V$  é a fração mássica de voláteis,  $V^0$  é a fração mássica de voláteis obtida a partir da análise imediata do combustível,  $A_v$  é o fator pré-exponencial da

devolatilização (1/s),  $R_u$  é a constante universal dos gases (J/mol-K),  $E_v$  é a energia de ativação da reação de devolatilização (J/mol) e  $T_p$  é a temperatura da partícula (K).

Apesar das limitações, os modelos de reação simples são geralmente empregados para descrever a cinética da devolatilização, para as aplicações de combustão, dada a sua simplicidade e facilidade de manipulação matemática [Saxena, 1990].

### 2.2.3 Combustão do carbono fixo

Segundo Coelho e Costa, 2007, o resíduo carbonoso que resulta do processo de devolatilização possui em sua composição essencialmente carbono e cinzas. As reações heterogêneas da queima do carbono fixo remanescente no *char* são reações de superfície e são similares à queima do carbono em forma de grafite. Na superfície da partícula, o carbono pode reagir tanto com  $O_2$ ,  $CO_2$ , ou mesmo  $H_2O$ . As reações heterogêneas globais que acontecem na superfície do carbono, segundo Turns, 2000, podem ser descritas como:



A Figura 2.2 apresenta um esquema das reações de superfície no carbono e a reação global homogênea na camada limite da partícula.

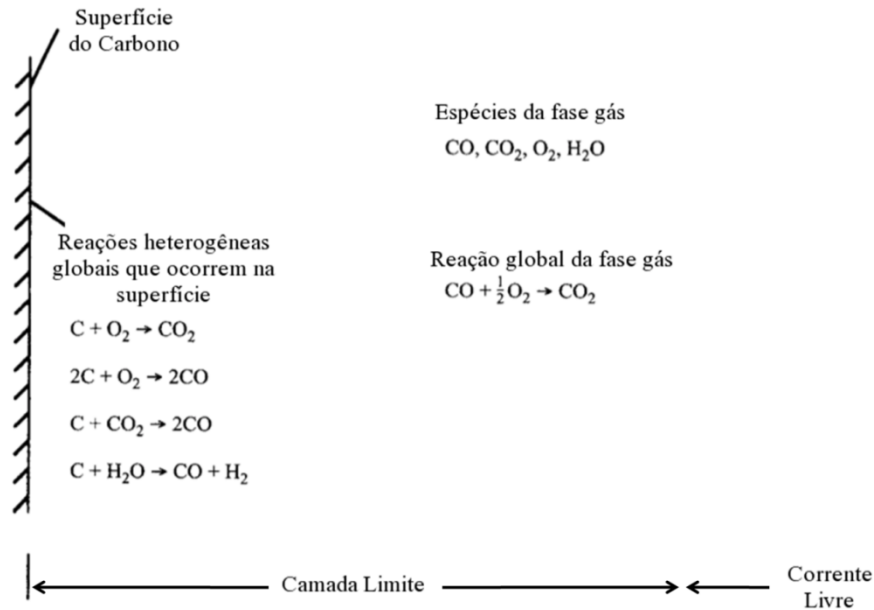


Figura 2.2 – Esquema geral da queima de carbono

[Adaptado de Turns, 2000]

Apesar da ocorrência das reações (2.3) - (2.6), o autor ressalta que o principal produto da reação heterogênea na superfície do carvão é o CO.

Coelho e Costa, 2007, comentam que embora as reações do *char* com CO<sub>2</sub> e vapor d'água sejam importantes em aplicações de gaseificação, somente a reação heterogênea de oxidação do *char* com O<sub>2</sub> deve ser considerada. Isso se deve ao fato de que a taxa de reação de O<sub>2</sub> é geralmente muito mais elevada que as taxas das outras reações.

Basu, 2006, e Glassman e Yetter, 2008, comentam que os principais produtos da combustão na superfície do carbono podem ser tanto CO quanto CO<sub>2</sub>.

Conforme Basu, 2006, em altas temperaturas, o produto da reação é geralmente CO, que em seguida queima a alguma distância da superfície do *char* virando CO<sub>2</sub>. E para partículas grandes, com diâmetros maiores que 1 mm, a pressão atmosférica, o CO queima tão perto da superfície que o produto de combustão primária pode ser considerado CO<sub>2</sub>.

#### 2.2.4 Modelo da combustão de uma partícula de carbono

Nesta seção serão comentados dois modelos de queima de partículas de carbono, visto que a análise da combustão de partículas de carbono ilustra os fenômenos físicos e químicos que ocorrem na combustão de sólidos. A oxidação heterogênea do *char* é a etapa mais lenta

de todo o processo de combustão de sólidos e por isso é fundamental compreender os fenômenos envolvidos nesta etapa [Coelho e Costa, 2007].

Será descrito o modelo simplificado de uma camada e outro modelo simplificado de dupla camada. No modelo de uma camada, o  $O_2$  difunde até a superfície da partícula e reage com o carbono em fase sólida, produzindo  $CO_2$ , que então se difunde no sentido contrário. Nesse tipo de modelo não há chama na fase gasosa e a temperatura é máxima na superfície. Já no modelo de dupla camada, o  $O_2$  difunde até uma certa distância da superfície da partícula, chamada de frente de chama, onde reage com o CO difundido da superfície e produz  $CO_2$ . Parte do  $CO_2$  é então difundido para a superfície da partícula e reage com o carbono fixo e forma o CO, e a outra parte é difundida para o meio.

Conforme os próprios autores, o primeiro modelo é pouco realista pois o produto da reação heterogênea na superfície é considerado  $CO_2$  ao invés de CO. Entretanto, esse modelo é mais prático e mais usado, e será empregado no presente trabalho, com algumas modificações.

A seguir são detalhados os dois modelos de combustão de carbono comentados anteriormente.

#### **2.2.4.1 Modelo simplificado de uma camada**

Este modelo encontrado na literatura, Turns, 2000, e Coelho e Costa, 2007, é baseado na queima de uma partícula de carbono com ar. As hipóteses simplificativas desse modelo, com suas ressalvas e adaptações, serão posteriormente aplicadas à queima de uma partícula de carvão.

O modelo simplificado de uma camada ilustra convenientemente os efeitos combinados da cinética química na superfície da partícula de carbono e da difusão na fase gasosa.

Esse modelo assume as seguintes hipóteses:

1. O processo é quase-estacionário
2. A partícula é esférica e encontra-se em um meio infinito
3. A reação de oxidação do carbono ocorre na superfície da partícula
4. A reação heterogênea é a oxidação do carbono pelo oxigênio produzindo dióxido de carbono
5. A fase gasosa é constituída somente por oxigênio, dióxido de carbono e nitrogênio
6. O oxigênio é difundido até a superfície e reage formando dióxido de carbono, que posteriormente é difundido na direção oposta.

7. As propriedades termofísicas são consideradas constantes.

O modelo simplificado é apresentado na Figura 2.3, a qual mostra a variação dos perfis de temperatura e espécies ao longo do raio da partícula.

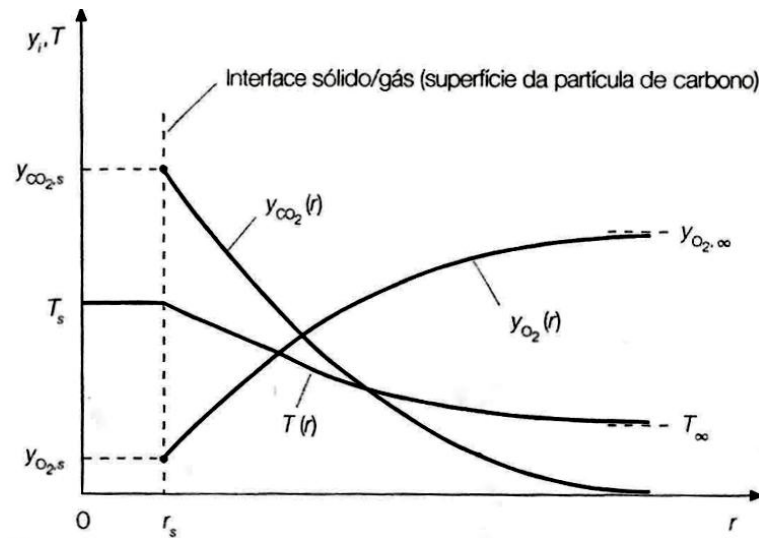


Figura 2.3 – Perfis de temperatura e espécies para modelo de uma camada

[Fonte: Coelho e Costa, 2007]

É interessante notar, na Figura 2.3, que a fração mássica de  $O_2$  decai exponencialmente conforme se aproxima da partícula e que a fração mássica de  $CO_2$  aumenta conforme se aproxima da partícula, resultado esperado pela difusão das espécies. O valor da fração mássica de  $CO_2$  na superfície é máximo enquanto o valor da fração de  $O_2$  é mínimo na superfície. Também é possível notar que a temperatura da superfície é máxima, sendo que não há reação na fase gasosa.

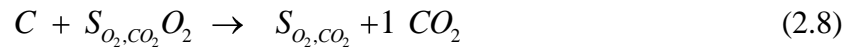
Pode-se dizer que na superfície da partícula a vazão mássica das espécies é conservada da seguinte forma:

$$\dot{m}_c = \dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{O_2} \quad (2.7)$$

onde,  $\dot{m}_j$  é a vazão mássica (kg/s) do espécie química  $j$ . A mesma relação, da Equação (2.7), pode ser aplicada à taxa de combustão da partícula de carbono, também na unidade de kg/s.



Assumindo o mecanismo cinético de um passo em base mássica dado por:



onde,  $S_{O_2,CO_2}$  é a massa de  $O_2$  por massa de C para formar  $CO_2$ .

Podem-se estabelecer as seguintes relações;

$$\dot{m}_{O_2} = S_{O_2,CO_2} \dot{m}_C \quad (2.9)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = (S_{O_2,CO_2} + 1) \dot{m}_C \quad (2.10)$$

O modelo de oxidação da partícula leva em conta as vazões mássicas na superfície da partícula, e com isso, pode-se escrever o modelo simplificado de combustão atendendo ao deslocamento do oxigênio no sentido negativo do eixo  $r$ ,

$$\frac{\dot{m}_{O_2}}{4\pi r^2} = -\rho y_{O_2} u_{r,O_2} = -\rho y_{O_2} (u_r + V_{r,O_2}) \quad (2.11)$$

onde,  $r$  é o raio da partícula (m),  $\rho$  é a massa específica dos gases ( $kg/m^3$ ),  $y_{O_2}$  é a fração mássica do  $O_2$ ,  $u_{r,O_2}$  é a velocidade absoluta do oxigênio (m/s),  $u_r$  é a velocidade média dos gases (m/s), e  $V_{r,O_2}$  é a velocidade de difusão do oxigênio (m/s). Expressando esta última velocidade de acordo com a Lei de Fick,

$$V_{r,O_2} = -\frac{D_{O_2}^M}{y_{O_2}} \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (2.12)$$

onde,  $D^M$  é o coeficiente de difusividade do  $O_2$  na mistura ( $m^2/s$ ), tem-se:

$$\frac{\dot{m}_{O_2}}{4\pi r^2} = -\rho y_{O_2} u_r + \rho D_{O_2}^M \frac{dy_{O_2}}{dr} = -y_{O_2} \frac{\dot{m}}{4\pi r^2} + \rho D_{O_2}^M \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (2.13)$$

Usando a eq. (2.9) e lembrando que o fluxo total de massa na fase gasosa é igual ao fluxo de massa de carbono queimado, eq. (2.7), tem-se:

$$\frac{S_{O_2,CO_2} \dot{m}_C}{4\pi r^2} = -y_{O_2} \frac{\dot{m}_C}{4\pi r^2} + \rho D_{O_2}^M \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (2.14)$$

Isolando a vazão mássica de carbono,

$$\dot{m}_C = \frac{4\pi r^2 \rho D_{O_2}^M}{S_{O_2,CO_2} + y_{O_2}} \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (2.15)$$

Entretanto, é necessário resolver os dois fenômenos que regem a distribuição da concentração do oxigênio até a superfície da partícula, que são o problema da difusão do  $O_2$  do ambiente até a superfície da partícula e o problema da reação heterogênea do carbono com o oxigênio na superfície.

O transporte de oxigênio na camada externa em torno da partícula é representado por

$$\rho u_r \frac{dy_{O_2}}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( \rho D_{O_2}^M r \frac{dy_{O_2}}{dr} \right) \quad (2.16)$$

As condições de fronteira são  $y_{O_2} = y_{O_2,s}$  para  $r = r_s$  e  $y_{O_2} = y_{O_2,\infty}$  para  $r \rightarrow \infty$ .

A solução da equação (2.16) resulta no perfil de concentração mássica de  $O_2$  de onde pode-se obter o termo  $\frac{dy_{O_2}}{dr}$  requerido na equação (2.15). Assim a equação (2.15) modifica-se para:

$$\dot{m}_C = 4\pi r \rho D_{O_2}^M \ln \left( \frac{1 + \frac{y_{O_2,\infty}}{S_{O_2,CO_2}}}{1 + \frac{y_{O_2,s}}{S_{O_2,CO_2}}} \right) \quad (2.17)$$

onde a fração mássica de oxigênio na superfície da partícula,  $y_{O_2,s}$ , ainda é desconhecida.

A equação acima pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\dot{m}_C = 4\pi r \rho D_{O_2}^M \ln 1 + B \quad (2.18)$$

onde,

$$B = \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{S_{O_2,CO_2} + y_{O_2,s}} \quad (2.19)$$

Expandindo a eq. (2.18) em série de Taylor e utilizando apenas o primeiro termo da expansão, tem-se:

$$\dot{m}_C = \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{\left( \frac{S_{O_2,CO_2} + y_{O_2,s}}{4\pi r \rho D_{O_2}^M} \right)} \equiv \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{R_{dif}} \quad (2.20)$$

onde  $R_{dif}$  é a resistência de difusão (s/kg).

A taxa de reação do carbono é considerada de primeira ordem em relação à concentração de  $O_2$ , e é expressa da seguinte forma:

$$R_C = k_C M_C O_{2,s} \quad (2.21)$$

em que:  $R_C$  é a taxa de reação do carbono ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ),  $M_C$  é a massa molecular do carbono ( $\text{kg}/\text{mol}$ ),  $O_{2,s}$  é a concentração molar de  $O_2$  na superfície ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) e  $k_C$  é a constante de reação ( $\text{m}/\text{s}$ ), expressa como:

$$k_C = A \exp\left(\frac{-E_A}{RuT_p}\right) \quad (2.22)$$

onde,  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{m}/\text{s}$ ) e  $E_A$  a energia de ativação ( $\text{J}/\text{mol}$ ).

Assim, a relação entre a taxa de combustão da partícula de carbono e a vazão mássica consumida pode ser escrita como:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s^2 R_C \quad (2.23)$$

A Eq. (2.23) pode ser reescrita em termos de fração mássica de  $O_2$  na superfície como:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s^2 k_C M_C \frac{M_{mist}}{M_{O_2}} \frac{p}{R_u T_P} Y_{O_2,s} \equiv \frac{Y_{O_2,s} - 0}{R_{cin}} \quad (2.24)$$

onde,  $M_{mist}$  é a massa molecular da mistura (kg/mol),  $p$  é a pressão (Pa) e  $R_{cin}$  é a resistência cinética (s/kg).

Como os dois fenômenos, de difusão e de reação cinética, acontecem ao mesmo tempo, a quantidade de  $O_2$ , que é difundida, é a mesma que reage com o carbono na superfície da partícula. Então, para resolver o sistema não linear resultante, usa-se o circuito elétrico análogo mostrado na Figura 2.4.

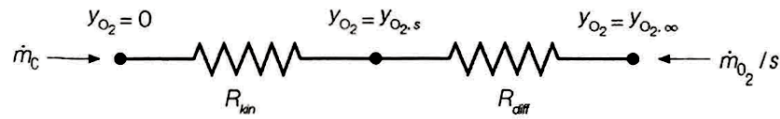


Figura 2.4 - Circuito elétrico análogo

[Fonte: Coelho e Costa, 2007]

Assim, é possível expressar a taxa de combustão da partícula em função de duas resistências, a de difusão e a de cinética, da seguinte forma:

$$\frac{dm_C}{dt} = \dot{m}_C = \frac{\dot{m}_{O_2,r}}{S_{O_2,CO_2}} = \frac{y_{O_2,\infty}}{R_{cin} + R_{dif}} \quad (2.25)$$

onde  $dm_C/dt$  é a taxa de massa de combustão de carvão em (kg/s) e as resistências podem ser

reescritas como:

$$R_{cin} = \frac{M_{O_2} R_u T_p}{4\pi r_s^2 k_c M_C M_{mist} p} \quad (2.26)$$

e

$$R_{dif} = \frac{S_{O_2, CO_2} + y_{O_2, s}}{4\pi r_s \rho D_{O_2}^M} \quad (2.27)$$

Este modelo assume que a taxa de reação superficial determina a taxa de reação, que leva em conta a cinética e a difusão.

#### 2.2.4.2 Modelo simplificado de dupla camada

A descrição do modelo de dupla camada aproveita o desenvolvimento matemático do modelo anterior, o que abrevia sua apresentação.

A frente de chama encontra-se a uma certa distância da superfície e é nesse ponto que o CO produzido na superfície pela reação Equação (2.4) reage com O<sub>2</sub> na frente de chama para formar CO<sub>2</sub> conforme a Eq. (2.28):



A Figura 2.5 mostra os perfis de temperatura e espécies nas duas camadas de gás consideradas no modelo, uma zona interior e uma exterior.



De acordo com Basu, 2006, a combustão do *char* é dividida em dois passos, onde o primeiro passo é o transporte do oxigênio até a superfície do carbono e o segundo, é a reação do carbono com o oxigênio na sua superfície. A combustão do *char* pode ocorrer na superfície externa como também dentro dos seus poros dependendo do regime de queima. Há três tipos de regimes de combustão, que são governados pela taxa de transporte de oxigênio (taxa de transferência de massa) e a reação química (taxa cinética) na superfície do carbono. Essas taxas são influenciadas pelas condições de operação do combustor e, também, pelas características da partícula de *char*. Esses regimes são comparados na Figura 2.6.

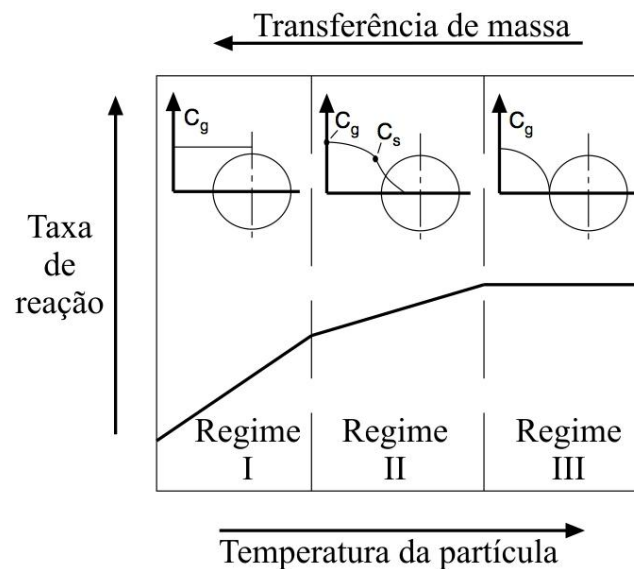


Figura 2.6– Regimes de combustão de *char*

[Adaptado de Basu, 2006]

### 2.3.1 Regime I – Controle pela cinética química

Neste regime, a taxa de reação da cinética química é muito menor que a taxa de difusão; Portanto, a combustão é controlada pela cinética química e o oxigênio tem tempo suficiente para entrar em todos os poros de uma partícula de *char* porosa, onde queima uniformemente. Como resultado, a massa específica da partícula diminui com a evolução da combustão. Como pode ser visto na Figura 2.6, a concentração do oxigênio é uniforme através de todo o *char*.

Segundo Glassman e Yetter, 2008, esse regime é favorecido por baixas temperaturas, reduzindo a taxa de reação superficial, e pelas partículas de pequeno tamanho, facilitando o fluxo difusivo de  $O_2$  para a partícula.

### 2.3.2 Regime III – Controle pela difusão

Este regime ocorre quando a taxa de difusão de  $O_2$  é muito lenta em comparação à taxa de reação, ao ponto que todo o oxigênio que chega à superfície ser consumido imediatamente na oxidação do *char*. Este tipo de combustão é chamado de combustão controlada pela difusão.

Segundo Glassman e Yetter, 2008, este regime é favorecido por altas temperaturas, aumentando a taxa de queima superficial, e grandes partículas, reduzindo o fluxo difusivo superficial.

No regime III, a taxa de combustão é determinada pelo transporte difusivo de oxigênio através da camada limite da partícula. A massa específica da partícula permanece constante durante o processo de combustão, e o tamanho da partícula diminui continuamente à medida que massa é removida unicamente da superfície da partícula (combustão de massa específica constante).

### 2.3.3 Regime II – Controle intermediário

Neste regime, ambas as taxas, a de reação e a difusão, são similares, admitindo uma penetração limitada de oxigênio nos poros próximos à superfície do *char* [Basu, 2006].

No regime II, a combustão prossegue com a penetração parcial de oxigênio, resultando numa variação simultânea de massa específica e diâmetro à medida que o carbono fixo contido nos poros mais próximos a superfície da partícula sofre oxidação, além do carbono fixo que encontra-se na superfície externa da partícula [Glassman e Yetter, 2008].

Para que um sistema seja controlado pela cinética, a temperatura de combustão deve ser baixa ou o tamanho da partícula deve ser muito pequeno [Glassman e Yetter, 2008]. Geralmente, as partículas de pequeno diâmetro perdem calor de forma muito rápida, levando a sua extinção. Assim, a temperatura da partícula aproxima-se a temperatura do gás, e para manter uma taxa de queima constante num regime controlado pela cinética, a temperatura do ambiente deve ser alta o suficiente para manter (ou sustentar) a reação. Grandes partículas em



alta pressão são controladas por difusão, e pequenas partículas a baixas pressões geralmente são controladas pela cinética.

#### 2.4 Modelos de diminuição do tamanho da partícula

Os modelos de diminuição de tamanho de partícula aqui apresentados são baseados nos estudos de Smith, 1971a e 1971b, que propõem uma relação para a evolução do diâmetro e da massa específica da partícula de carvão ao longo do tempo em relação à fração mássica queimada (*burn-off*),  $U^*$ , da partícula. Essa relação pode ser escrita como:

$$d_p^3 \rho_p = d_{p,0}^3 \rho_{p,0} (1 - U^*) \quad (2.29)$$

onde  $d_p$  é o diâmetro da partícula (m),  $\rho_p$  é a massa específica da partícula e  $U^*$  é a fração mássica queimada da partícula.

A Eq. (2.29) representa a conservação de massa, e o valor da direita pode ser trocado por fração não-queimada da partícula  $U$ :

$$U = (1 - U^*) \quad (2.30)$$

Assim a equação (2.29) fica:

$$d_p^3 \rho_p = d_{p,0}^3 \rho_{p,0} (U) \quad (2.31)$$

Assumindo que o diâmetro e a massa específica da partícula variam com a seguinte forma:

$$d_p = d_{p,0} (U)^\alpha \quad (2.32)$$

$$\rho_p = \rho_{p,0} (U)^\beta \quad (2.33)$$

Pode-se mostrar, a partir da equação (2.31), que a seguinte relação é válida:

$$3\alpha + \beta = 1 \quad (2.34)$$

Dependendo da forma como a partícula é consumida ao longo do tempo, pode-se utilizar os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  para classificar o modelo de redução da partícula em modelo de diâmetro constante, de massa específica constante ou intermediário.

#### ***Modelo de massa específica constante***

Considerando que as reações heterogêneas ocorrem somente na superfície, e não na estrutura porosa da partícula, pela equação (2.34), tem-se que  $\alpha = 1/3$  e  $\beta = 0$  para esse caso.

#### ***Modelo de diâmetro constante***

Neste modelo, há completa penetração do oxigênio na estrutura porosa da partícula e lá ocorrem as reações. Pela equação (2.34), tem-se que  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$  para esse caso.

#### ***Modelo intermediário***

Considerando que o valor de  $\alpha$  pode variar entre 0 e  $1/3$  (ou o de  $\beta$  entre 0 e 1), tanto o diâmetro quanto a massa específica da partícula mudam ao longo do processo de combustão. Isso equivale à situação em que parte da reação ocorre na camada superficial da partícula, reduzindo o seu tamanho, e parte no interior, alterando a massa específica.

### 3 FORNO DE QUEDA LIVRE (DTF)

O forno de queda livre, ou ainda a fornalha tubular de queda, é chamado em inglês como *drop tube furnace* (DTF), que também pode ser referenciado como *entrained flow reactor* (EFR). Trata-se de um equipamento laboratorial para estudos de combustão do carvão. Segundo Souza-Santos, 2004, as partículas são continuamente alimentadas num tubo vertical e transportadas por uma corrente de gás. O tubo pode ser superficialmente aquecido ou o gás pode ser pré-aquecido, ou ambos. As partículas coletadas em vários pontos ao longo do tubo vertical são rapidamente resfriadas por sondas, buscando reproduzir as condições encontradas em combustores de combustíveis pulverizados (ou suspensos).

Segundo o Energy & Environmental Research Center of the University of North Dakota, 2012, os DTFs são usados para investigar vários aspectos da formação das cinzas volantes, deposição de cinzas, e reatividade associada com a combustão ou a combustão/gaseificação parcial de carvão pulverizado. Também são avaliados combustíveis beneficiados do carvão, coque, e vários outros combustíveis alternativos, como biomassas.

Os sistemas DTF são relativamente baratos de operar e podem gerar múltiplos conjuntos de dados em um período curto de tempo. A mais importante habilidade destes sistemas é a de simular as condições de operação de um processo de combustão de grande escala, especialmente as altas temperaturas e as altas taxas de aquecimento. Os DTFs podem ser configurados usando os parâmetros-chaves operacionais para produzir resultados similares àqueles observados em queimadores reais. Os parâmetros-chaves incluem temperatura do gás, velocidade do gás, tempo de residência da partícula, excesso de ar, taxas de aquecimento, e temperaturas superficiais das partículas.

Certos parâmetros cinéticos para combustão heterogênea de uma partícula de carvão, tais como o fator pré-exponencial,  $A_C$ , e a energia de ativação,  $E_C$ , devem ser obtidos através de experimentos [Ballester e Jimenez, 2005]. DTFs são considerados os equipamentos mais apropriados, pois eles reproduzem condições similares àquelas dos sistemas reais, enquanto fornecem uma configuração relativamente simples (aproximadamente 1D).

Na sequência dessa seção, são apresentados exemplos de reatores DTF; São descritas suas faixas de operação em caráter demonstrativo, podendo ser mudadas conforme a necessidade de cada projeto e teste.

Um exemplo do equipamento pode ser visto na Figura 3.1, que foi usado por Milenkova *et al.*, 2003.

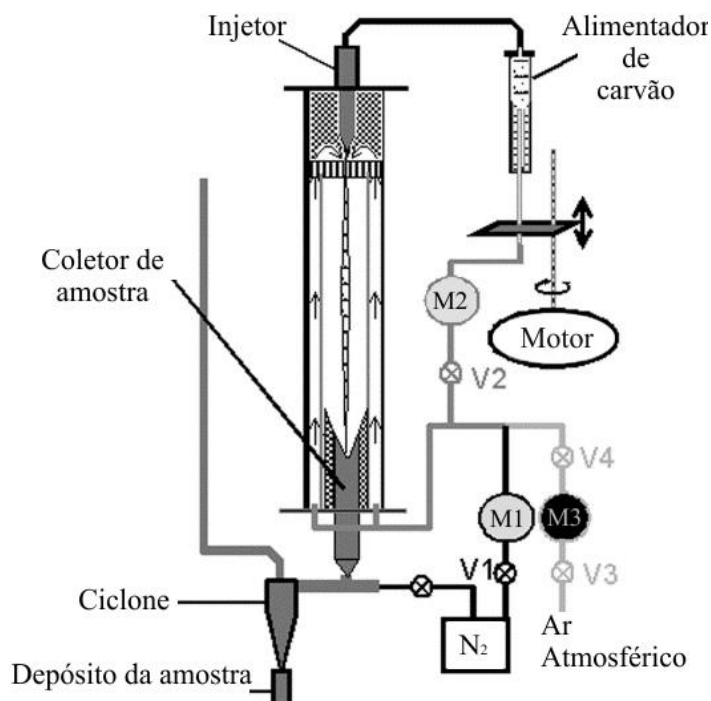


Figura 3.1 – Diagrama de um DTF

[Adaptado de Milenkova *et al.*, 2003]

Este tipo de reator é constituído por dois tubos concêntricos. A combustão ocorre no tubo interno e o pré-aquecimento do gás de reação acontece no tubo externo antes de entrar na câmara principal. A composição da atmosfera de queima pode ser alterada segundo a necessidade do teste. Uma parte desta mistura é fracionada para ser gás de injeção do carvão, em uma sonda de injeção refrigerada a água, colocada na parte superior do tubo interno, e a outra fração de gás segue para ser pré-aquecida. Quando chega ao topo, o gás é forçado para dentro do tubo interno, sendo este o próprio reator, através de um direcionador de escoamento, e então os gases escoam para baixo e deixam o reator através de uma sonda de coleta refrigerada à água. A amostra de *char* sai do reator através da sonda de coleta, e uma corrente de nitrogênio extra é adicionada aos gases de exaustão para cessar a reação e melhorar a eficiência de coleta do ciclone.

No trabalho de Milenkova *et al.*, 2003, o DTF operava a temperaturas de 1823 K, com dois tubos de alumina concêntricos, (70 e 50 mm de diâmetro interno, 1,30 e 1 m de comprimento, respectivamente). A composição da atmosfera de queima podia ser alterada

para proporções como (0,0; 2,5; 5; 10 e 21% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) dependendo do teste. O gás de reação, nas vazões de 750 l/h era injetado na parte inferior no cilindro externo e pré-aquecida enquanto ascendia. As partículas do combustível eram transportadas, a uma taxa de alimentação de 1,0 g/min, por um jato de gás não pré-aquecido, de 150 l/h. O tempo de residência estimado das partículas, nestas condições de operação era de 300 ms.

Outro tipo de DTF pode ser visto na Figura 3.2, usado no trabalho de Ballester e Jimenez, 2005.

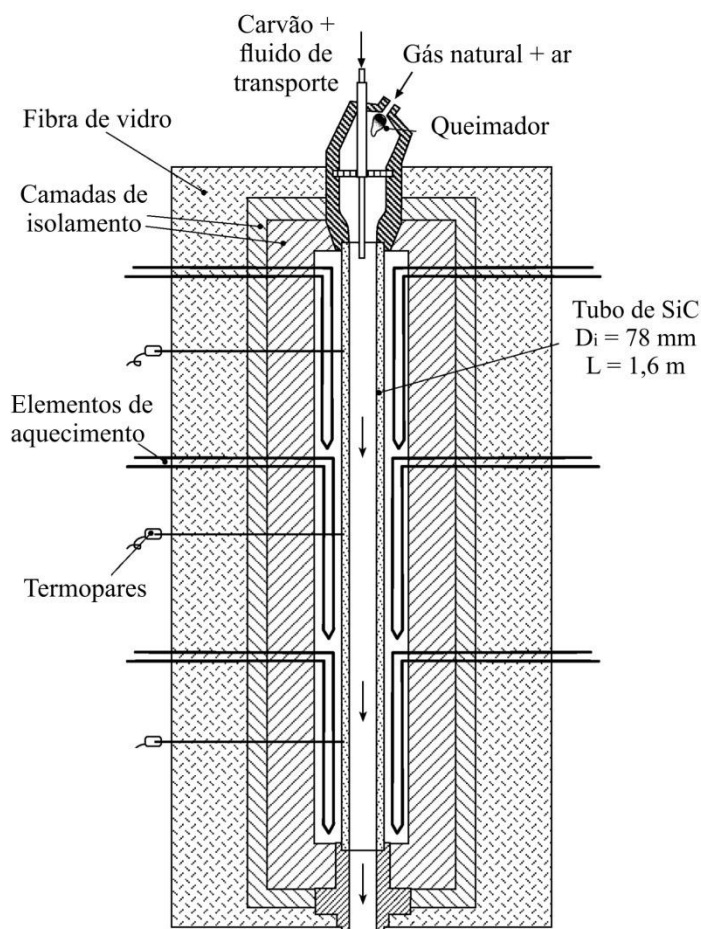


Figura 3.2 – Esquema de um DTF

[Adaptado de Ballester e Jimenez, 2005]

Como pode ser visto o arranjo é similar ao anterior e se diferencia pelo fato que o gás de arraste é fracionado em duas partes. A parte pré-aquecida entra no reator como produto de combustão de um queimador de gás natural e outra parte, não pré-aquecida, é injeta juntamente com as partículas de carvão. Outra diferença é que as paredes possuem

resistências elétricas distribuídas uniformemente para manter a temperatura do reator constante. Para isso há um conjunto de mantas isolantes e termopares para controlar a temperatura. A sonda de captação de *char* é inserida na parte inferior e posicionada ao longo do reator conforme o tempo de residência desejado para a determinada amostra.

O reator possui tubo central vertical de SiC com comprimento de 1,6m e diâmetro interno de 78 mm, e resistências elétricas, denominadas de elementos de aquecimento. O conjunto pode ser operado até 1773K. No trabalho de Ballester e Jimenez, 2005, o carvão usado foi uma amostra de antracito do norte da Espanha, com aproximadamente 70% de carbono fixo, 10% de matéria volátil e 20% de cinzas, com tamanho médio de partícula de 52  $\mu\text{m}$ . A alimentação de carvão foi de 30 g/h. Foram realizados testes com temperaturas do reator entre 1040 a 1300°C e com concentrações de oxigênio baixas na ordem de 7~11% em volume e em base seca, para retardar o processo de oxidação e assim poder quantificar melhor os dados experimentais. Os resultados experimentais foram parametrizados pela quantidade de cinzas ao longo do reator, resultando na fração não queimada de *char*.

Segundo contato estabelecido com Jimenez, 2011, o pesquisador declarou que suas medições, realizadas na época que estavam verificando o comportamento do forno, indicavam um perfil de temperatura muito uniforme. E que o modelo de forno se comportava como um reator 1-D, somente com variações de concentração de  $\text{O}_2$ .

Outra configuração de DTF também é vista na Figura 3.3, onde o intuito maior do estudo é investigar as características do carvão em condições de oxi-combustão. É um projeto semelhante ao apresentado pela Figura 3.1, entretanto são utilizados avançados instrumentos óticos, que incluem uma câmera de alta velocidade e dois pirômetros para diagnosticar o fenômeno transiente.

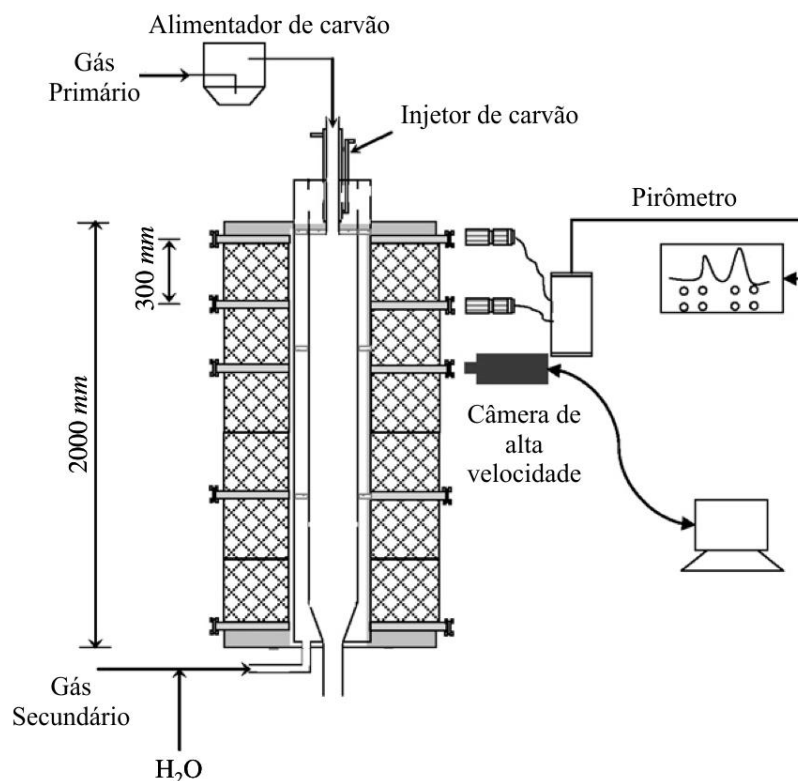


Figura 3.3 – Esquema de um DTF

[Adaptado de Zhang *et al.*, 2010]

De operação similar ao reportado anteriormente, o DTF apresentado na Figura 3.3 é aquecido por resistências elétricas e possui um reator tubular de quartzo com comprimento total de 2,0 m. Ele é dividido em dois tubos concêntricos, com diâmetros de 50 e 80 mm. O carvão é alimentado a taxas constantes de 0, 50 ± 0,02 g/min. O gás de injeção de carvão é denominado primário e possui uma vazão volumétrica de 1,0 NL/min. O gás de arraste é denominado secundário e possui uma vazão de 9,0 NL/min, que é injetado na parte inferior do forno e é aquecido até a temperatura do forno conforme ascende pelo tubo externo. O gás secundário é misturado com o primário no topo do tubo interno.

A combustão foi realizada em duas temperaturas, 1073 e 1273 K. Os gases testados possuíam uma variedade de composições com O<sub>2</sub> (21–36, vol.%) diluídos no N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, argônio (Ar) ou hélio (He). A alimentação do gás foi mantida constante para diferentes frações de O<sub>2</sub>. Uma alta percentagem de excesso de O<sub>2</sub> de 10% foi adotada para a combustão de carvão em 21% de O<sub>2</sub> para assegurar a correta captação fotográfica das partículas.

Um sistema mais completo de DTF é apresentado pelo Department of Energy Plant Technology of Bochum University, 2012, na Figura 3.4.

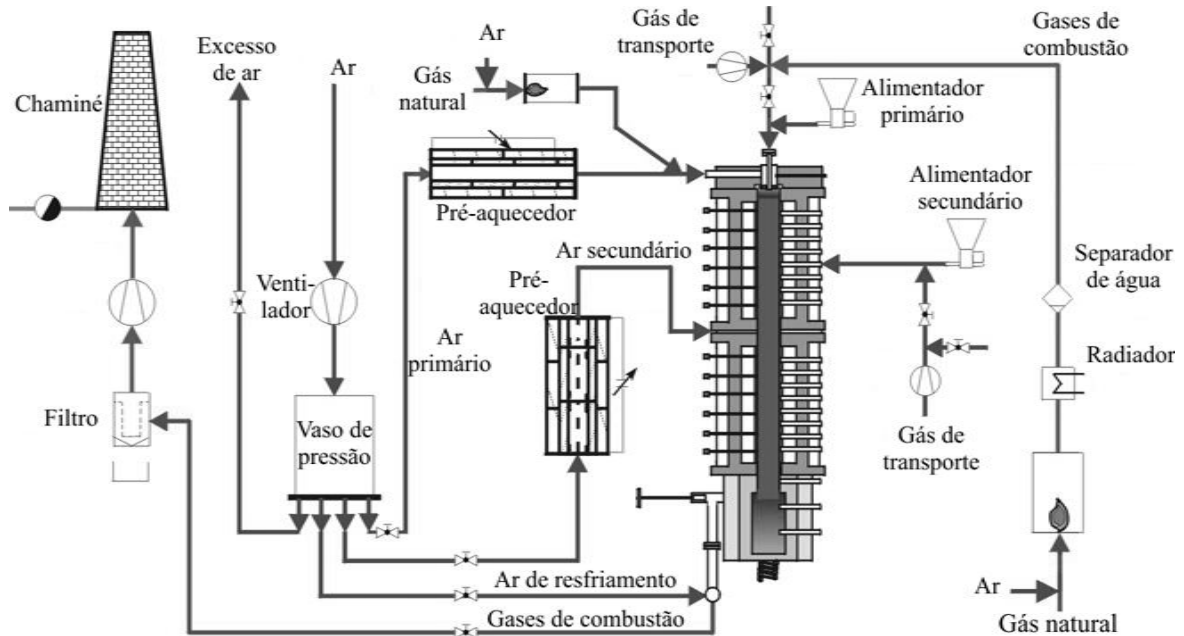


Figura 3.4 – DTF isotérmico apresentado pelo Department of Energy Plant Technology of Bochum University, 2012.

O forno de queda livre isotérmico foi construído para investigar a influência dos parâmetros de operação e das características dos combustíveis na formação de gases poluentes. A zona de reação consiste de um tubo cilíndrico de cerâmica de diâmetro interno de 150 mm e um comprimento total de 2 m. O tubo é externamente aquecido por 56 elementos de aquecimento de carvão de silício que garantem uma temperatura uniforme de parede. A temperatura máxima de operação é limitada a 1573 °C. Dependendo do suprimento de gás o tempo de residência das partículas de carvão pode variar de 1 à 6 s. O DTF possui 16 pontos de amostragem ao longo do forno para determinar a temperatura do gás e a concentração das espécies no gás de combustão. Estes pontos de amostragem também podem captar amostra de *char* e cinzas, além de poderem ser pontos de injeção secundários de combustível, ar ou aditivos. O sistema de alimentação do carvão pode alcançar taxas de até 2 kg/h. O carvão é transportado até o reator por um sistema pneumático. A composição do gás de entrada pode ser variada pela adição de gases de escape de uma turbina ou gás de recirculação, produzido por dois queimadores de gás natural, ou mesmo pela injeção adicional de gases, por exemplo, NO<sub>x</sub>, na corrente principal. O DTF produz um escoamento



unidimensional “*plug flow*”. Assim, o tempo de residência do gás pode ser diretamente correlacionado pelo comprimento do forno. E devido ao aquecimento externo do gás, as relações de concentração e a taxa de alimentação de carvão podem ser variadas sem afetar as temperaturas locais na fornalha. Os seguintes parâmetros podem ser alterados: temperatura da parede, vazão dos gases (tempo de residência), taxa de alimentação do carvão, composição do gás de entrada, relação de ar primário e secundário e relação de combustível primário e secundário.

## **4 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA**

O problema a ser tratado neste trabalho é a combustão de carvão ao longo de um reator DTF. A formulação do problema é detalhada para o caso específico simulado, seguido pelos modelos de transferência de calor para a queima de carvão. Os primeiros resultados são então mostrados com o intuito de verificar o comportamento do modelo.

A modelagem usada no presente trabalho busca reproduzir os experimentos realizados em um DTF descritos por Ballester e Jimenez, 2005. A simulação desenvolvida utiliza a geometria e os dados experimentais do reator para uma amostra de carvão específica. Entretanto, a modelagem pode ser adaptada para reproduzir outros tipos de carvões.

### **4.1 Experimento de Ballester e Jimenez, 2005.**

A bancada experimental desenvolvida por Ballester e Jimenez, 2005, já foi apresentada na Figura 3.2, mas é reproduzida na Figura 4.1 por comodidade.

O forno tem 1,6 m de comprimento e 78 mm de diâmetro interno. Os mesmos cinco testes relatados pelos autores foram escolhidos para fins de simulação no presente trabalho. As temperaturas do reator são da faixa de 1313 a 1723 K, com baixa concentração de oxigênio ajustada com a queima de gás metano e ar atmosférico no queimador anterior ao ponto de injeção do carvão. Este ponto de injeção é considerado o ponto inicial do forno. As temperaturas e vazões de operação do DTF para cada ensaio podem ser vistas na Tabela 4.1.

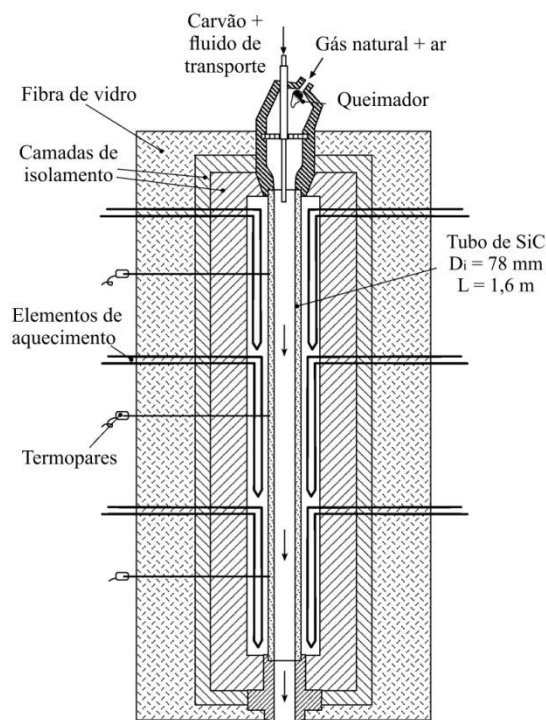


Figura 4.1– Esquema do DTF usado no presente trabalho

[Adaptado de Ballester e Jimenez, 2005]

Tabela 4.1- Temperaturas de operação e vazões de operação do DTF para cada ensaio descrito por Ballester e Jimenez, 2005

Temperatura de operação do reator (K)	1313	1448	1573	1723	1573
Vazão volumétrica de CH <sub>4</sub> no queimador [l/h]	70	70	70	70	70
Vazão volumétrica de ar no queimador [l/h]	800	800	800	800	770
Vazão volumétrica de ar no injetor de carvão [l/h]	250	250	250	250	250
Vazão volumétrica de O <sub>2</sub> adicional no reator [l/h]	0	0	0	0	43

*Alimentação de carvão:*

O carvão utilizado no presente trabalho é o carvão antracito, com as características apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características do carvão empregado por Ballester e Jimenez, 2005.

Análise imediata (por massa) (%)		
Carbono,	C <sup>0</sup>	69,09
Matéria Volátil,	V <sup>0</sup>	10,28
Umidade,	H <sup>0</sup>	1,46
Cinzas,	A <sup>0</sup>	19,17
Análise elementar (por massa) (%)		
C		70,3
H		3,03
N		1,63
S		2,28
PCS		27,59 MJ/kg

A distribuição granulométrica das partículas de carvão pode ser observada na Figura 4.2.

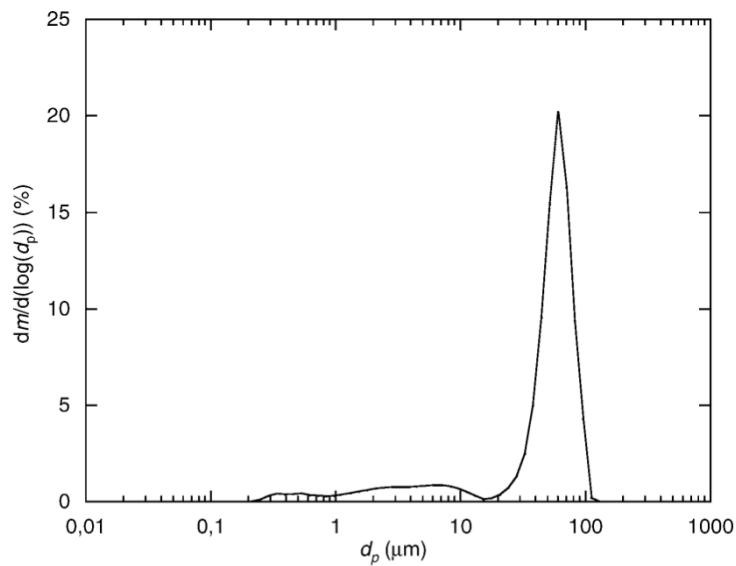


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica das partículas de carvão

[Fonte: Ballester e Jimenez, 2005]

Conforme aqueles autores, a partir da distribuição apresentada pela Figura 4.2 pode-se obter um tamanho de partícula representativa de diâmetro médio igual a 52,2  $\mu\text{m}$ . Este tamanho de partícula será usado neste presente trabalho e a alimentação de carvão será de 30 g/h.

*Parâmetros cinéticos:*

Ballester e Jimenez, 2005, encontraram valores dos parâmetros cinéticos para diferentes modos de diminuição de partícula,  $\alpha$ , para o carvão utilizado. Estes valores são apresentados na Tabela 4.3 e são usados no presente trabalho.

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos da queima do carvão para diferentes valores de  $\alpha$

$\alpha$	0,00	0,08	0,33
$A_c$ [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ]	4,00E-04	5,60E-04	1,49E-03
$E_c$ [J/mol]	8,30E+04	8,60E+04	9,42E+04

[Fonte: Ballester e Jimenez, 2005]

A análise do experimento de Ballester e Jimenez, 2005, permite a identificação das seguintes hipóteses de simplificação, que foram usadas para desenvolver o equacionamento necessário para a simulação do presente trabalho. Elas são:

- Escoamento uniforme unidimensional,
- Regime permanente,
- São negligenciados: difusão térmica e mássica na fase gasosa, efeitos da gravidade, interação das partículas, dissipação viscosa, radiação da fase gasosa,
- Partículas de carvão são compostas por carbono fixo, voláteis, umidade e cinzas,
- As cinzas são inertes e permanecem na partícula,
- O produto da devolatilização é exclusivamente metano,  $\text{CH}_4$ , que é oxidado instantaneamente,
- As partículas são consideradas esféricas,
- Reação do *char* segue o mecanismo de um passo  $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ , sendo que o CO é queimado instantaneamente após formado,
- O tamanho das partículas iniciais é único,
- A pressão é considerada atmosférica em todo o domínio,
- Todos os fluidos são modelados como gases ideais,

- O ar atmosférico é modelado como ar seco padrão (79% de N<sub>2</sub> e 21% de O<sub>2</sub> em volume),
- A temperatura da partícula é assumida uniforme,
- As partículas de carvão são arrastadas pelo escoamento dos gases e assumem a velocidade do escoamento,
- A secagem da partícula é considerada instantânea, devido a baixa quantidade de umidade no carvão antracito e também a alta taxa de aquecimento do reator ( $\sim 10^4 - 10^5$  K/s)
- A partícula sólida é modelada de forma global, sem gradientes internos de temperatura e concentração,
- A temperatura da fase gasosa é considerada constante (a liberação de calor pela combustão é desprezível frente a energia carregada pelo gás).

## 4.2 Equações governantes

Após a apresentação do problema e a elaboração das hipóteses de simplificação as equações governantes do presente trabalho são apresentadas nessa seção.

### 4.2.1 Equações de conservação de massa

As equações de conservação de massa são divididas em fase sólida e gasosa.

#### 4.2.1.1 Conservação da massa da fase sólida

As reações que acontecem nesta fase são a de reação do carbono com o oxigênio e o processo de liberação dos voláteis pelo aquecimento da partícula.

Neste trabalho a reação de oxidação do carbono é considerada a de formação de CO. A equação a seguir descreve a formação do CO.



A reação de produção de CO representada pela Equação (4.1) ocorre na superfície da partícula de carbono e o balanço de massa na reação é dado por:



Pode-se estabelecer as seguintes relações;

$$\dot{m}_{O_2} = S_{O_2,CO} \dot{m}_C \quad (4.3)$$

$$\dot{m}_{CO} = (S_{O_2,CO} + 1) \dot{m}_C \quad (4.4)$$

onde,  $S_{O_2,CO}$  é a massa de  $O_2$  por massa de C para formar CO.

#### 4.2.1.2 Equação para o *char*

A literatura aponta a equação (2.24) para o cálculo da taxa de reação da massa de carbono, em função da fração mássica de oxigênio na superfície da partícula. A formulação apresentada por Ballester e Jimenez, 2005, é um pouco diferente, pois escreve a equação para a variação com o tempo da fração mássica de carbono, e não da sua massa, em função da pressão parcial do oxigênio na superfície. A equação proposta no presente trabalho expressa a variação da fração mássica de carbono  $dC_p/dt$  em função da fração mássica de oxigênio na superfície  $y_{O_2,s}$ , como mostra a próxima equação.

$$\frac{dC_p}{dt} = -4\pi r_s^2 k'_C \frac{M_{mist}}{M_{O_2}} p y_{O_2,s} \equiv -\frac{y_{O_2,s} - 0}{R'_{cin}} \quad (4.5)$$

onde,  $C_p$  é a fração mássica de carbono de uma partícula, e pode ser escrita como:

$$C_p = \frac{m_C}{m_p} \quad (4.6)$$

onde,  $m_C$  e  $m_p$  são as massas de carbono e da partícula em kg, respectivamente.

O parâmetro  $k'_C$  é a constante da taxa de oxidação do *char* ( $kg/m^2s$ ) e é expressa como:

$$k'_C = A_C \exp\left(\frac{-E_C}{R_u T_p}\right) \quad (4.7)$$

onde  $A_C$  é o fator pré-exponencial da oxidação do *char* ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{sPa}$ ) e  $E_C$  a energia de ativação para a oxidação do *char* ( $\text{J}/\text{mol}$ ).

A resistência cinética modificada  $R'_{cin}$  ( $\text{s}/\text{kg}$ ) pode ser escrita da seguinte forma:

$$R'_{cin} = \frac{M_{O_2}}{4\pi r_s^2 k'_c M_{mist} p} \quad (4.8)$$

A equação para a resistência de difusão de  $O_2$ , equação (2.27), para a reação representada pela equação (4.1) é apresentada como resistência de difusão modificada,  $R'_{dif}$  ( $\text{s}/\text{kg}$ ), e é representada como:

$$R'_{dif} = \frac{S_{O_2,CO} + y_{O_2,s}}{4\pi r_s \rho D_{O_2}^M} \quad (4.9)$$

E a equação adaptada para expressar a taxa de combustão da partícula em função de duas resistências, a de difusão e a de cinética, fica:

$$\frac{dC_p}{dt} = - \frac{y_{O_2,\infty}}{R'_{cin} + R'_{dif}} \quad (4.10)$$

A partir da equação (4.10) pode-se expressar a equação da oxidação do carbono para uma partícula em função da coordenada  $x$ , através da igualdade  $u_p = dx/dt$ , como:

$$\frac{dC_p}{dx} = - \left( \frac{y_{O_2,\infty}}{R'_{cin} + R'_{dif}} \right) \frac{1}{u_p} \quad (4.11)$$

Para calcular o total de carbono reagido é necessário ainda multiplicar pelo número total de partículas por kg de carvão,  $N_p$ , e então a Equação (4.11) fica:

$$\frac{dC}{dx} = - \left( \frac{y_{O_2,\infty}}{R'_{cin} + R'_{dif}} \right) \frac{N_p}{u_p} \quad (4.12)$$



onde  $N_p$  é o número de partículas de carvão por kg de carvão e pode ser escrito como:

$$N_p = \frac{1}{\frac{1}{6} \pi d_p^0{}^3 \rho_p^0} \quad (4.13)$$

#### 4.2.1.3 Equação dos voláteis

A liberação de voláteis, representada pela equação (2.1), é adequada para trabalhar com os parâmetros cinéticos de devolatilização de Ballester e Jimenez, 2005, e pode ser expressa em função da fração de voláteis da partícula como:

$$\frac{dV}{dt} = -k_v V \quad (4.14)$$

A constante específica da taxa de devolatilização,  $k_v$ , pode ser definida como:

$$k_v = A_v \exp\left(-\frac{E_v}{R_u T}\right) \quad (4.15)$$

Segundo Ballester e Jimenez, 2005, o fator pré-exponencial  $A_v$ , é igual a  $6,0 \times 10^5$  (1/s) e a energia de ativação da reação de devolatilização,  $E_v$ , é igual a  $144 \times 10^3$  (J/mol).

A fração mássica de voláteis,  $V$ , pode ser definida como:

$$V = \frac{m_v}{m_p} \quad (4.16)$$

onde  $m_v$  e  $m_p$  são a massa de matéria devolatilizável e a massa da partícula de carvão, respectivamente.

Em termos das vazões mássicas, tem-se:

$$V = \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_p} \quad (4.17)$$

$$C = \frac{\dot{m}_C}{\dot{m}_p} \quad (4.18)$$

onde  $\dot{m}_V$  e  $\dot{m}_p$  são as vazões mássicas de matéria devolatilizável e de partícula de carvão, respectivamente.

A partir da equação (4.14) pode-se deixar em escala espacial da seguinte forma:

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{k_v V}{u_p} \quad (4.19)$$

É importante destacar que a equação (4.19) é independente do número de partículas, visto que depende somente da taxa de devolatilização e da própria fração mássica de voláteis disponível.

As taxas de consumo de carbono e voláteis foram definidas até este ponto, porém para o conhecimento dos termos fonte das reações homogêneas é necessário conhecer as variações de carbono e voláteis em base mássica em cada volume do domínio. Esse procedimento é então descrito a seguir.

A partir da variação da fração mássica de carbono, equação (4.12), juntamente com a variação da fração mássica de voláteis, equação (4.19), e sabendo que a massa de uma partícula é composta pelas frações mássicas de carbono, voláteis, cinzas e umidade, pode-se obter uma expressão para a vazão mássica de partículas,  $\dot{m}_p$ , como:

$$\dot{m}_p = \frac{\dot{m}_A + \dot{m}_H}{1 - (C + V)} \quad (4.20)$$

onde o  $\dot{m}_p$ ,  $\dot{m}_A$  e  $\dot{m}_H$  são as vazões mássicas de partículas, de cinzas e de umidade respectivamente, em kg/s.

A partir da equação (4.20) e das definições das frações mássicas de carbono e voláteis é possível obter as taxas de reação de carbono e voláteis em base mássica entre dois volumes conforme as equações (4.21) e (4.22):

$$\dot{m}_{C,r} = d\dot{m}_C \quad (4.21)$$

$$\dot{m}_{V,r} = d\dot{m}_V \quad (4.22)$$

onde  $\dot{m}_{C,r}$  é a taxa de reação de massa de carbono em kg/s,  $d\dot{m}_C$  é a variação da vazão mássica de carbono entre dois volumes,  $\dot{m}_{V,r}$  é a taxa de reação de massa de voláteis em kg/s, e  $d\dot{m}_V$  é a variação da vazão mássica de voláteis entre dois volumes.

#### 4.2.1.4 Equações auxiliares

##### *Fração não queimada*

A fração não queimada,  $U$ , é uma medida adimensional da quantidade de matéria que pode reagir, e é calculada da seguinte forma:

$$U = \frac{C + V}{C^0 + V^0} \quad (4.23)$$

onde  $C$  e  $V$  são frações mássica de carbono fixo e matéria voláteis, respectivamente. O índice superior  $0$  significa que o valor da variável é tomado no ponto de injeção.

##### *Diminuição do tamanho da partícula*

O diâmetro e a massa específica da partícula podem variar ao longo do processo de queima. Os modos de variação foram explicados anteriormente no Capítulo 2. Entretanto, por comodidade a relação do diâmetro e da massa específica da partícula podem ser apresentadas novamente, como:

$$d_p = d_{p,0}(U)^\alpha \quad (4.24)$$

$$\rho_p = \rho_{p,0}(U)^\beta \quad (4.25)$$

$$3\alpha + \beta = 1 \quad (4.26)$$

#### 4.2.2 Equações da massa da fase gasosa

As principais reações homogêneas que ocorrem na fase gasosa são a da queima do CO, liberado pela oxidação do carbono, e a queima de CH<sub>4</sub> liberado pelo processo de devolatilização. Essas reações são mostradas a seguir.



As reações representadas pelas Equações (4.27) e (4.28) ocorrem instantaneamente assim que o CO e CH<sub>4</sub> são produzidos.

Pode-se escrever uma equação geral para conservação de uma espécie química na fase gasosa como:

$$\frac{d \rho u y_j}{dx} = \sum_{j,k} \dot{W}_{j,k} \quad (4.29)$$

onde,  $\rho$  é a massa específica da mistura,  $u$  é a velocidade do escoamento,  $y_j$  é a fração mássica da espécie  $j$ ,  $\dot{W}_{j,k}$  é o termo fonte em que os sub-índices  $j$  e  $k$  representam a espécie e a reação, respectivamente. Quando  $k$  igual a C representa a reação dada pela Equação (4.1), igual a CO a reação da Equação (4.27), igual CH<sub>4</sub> a reação da Equação (4.28) e igual a Voláteis a reação de devolatilização, e o sinal positivo representa a produção da espécie  $j$  e o sinal negativo o consumo desta espécie.

A seguir seguem as equações governantes para O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO.

$$\frac{d \rho u y_{O_2}}{dx} = -\dot{W}_{O_2,C} - \dot{W}_{O_2,CO} - \dot{W}_{O_2,CH_4} \quad (4.30)$$

$$\frac{d \rho u y_{CH_4}}{dx} = \dot{W}_{CH_4,Voláteis} - \dot{W}_{CH_4,CH_4} \quad (4.31)$$

$$\frac{d \rho u y_{CO_2}}{dx} = -\dot{W}_{CO_2,CO} - \dot{W}_{CO_2,CH_4} \quad (4.32)$$

$$\frac{d \rho u y_{H_2O}}{dx} = -\dot{W}_{H_2O,CH_4} \quad (4.33)$$

$$\frac{d \rho u y_{CO}}{dx} = \dot{W}_{CO,C} - \dot{W}_{CO,CO} \quad (4.34)$$

A seguir são detalhados os termos fontes  $\dot{W}_{j,k}$  somente para a equação do  $O_2$  a título de exemplificar a formulação.

Os termos fontes da Equação (4.30) podem ser escritos da seguinte forma:

$$\dot{W}_{O_2,C} = \frac{S_{O_2,C} \dot{m}_{C,r}}{dV} \quad (4.35)$$

$$\dot{W}_{O_2,CO} = \frac{S_{O_2,CO} \dot{m}_{CO,r}}{dV} \quad (4.36)$$

$$\dot{W}_{O_2,CH_4} = \frac{S_{O_2,CH_4} \dot{m}_{CH_4,r}}{dV} \quad (4.37)$$

Onde  $\dot{m}_{C,r}$ ,  $\dot{m}_{CO,r}$ ,  $\dot{m}_{CH_4,r}$  são as taxas de reação de  $C$ ,  $CO$  e  $CH_4$  respectivamente, em  $kg/s$ ,  $S_{i,j}$  é a massa da espécie  $i$  por massa do comburente na reação do elemento  $j$ , e  $dV$  é o volume infinitesimal do domínio em que a reação acontece e é definido como:

$$dV = A_{st} dx \quad (4.38)$$

onde  $A_{st}$  é a área da seção transversal, em  $m^2$ , e  $dx$  é o comprimento do volume infinitesimal, em  $m$ .

### 4.2.3 Equação da energia para a partícula

A equação da energia para uma partícula pode ser escrita de seguinte forma:

$$\rho_p \frac{1}{6} \pi d_p^3 c_p \frac{dT_p}{dx} = \frac{1}{u} (\dot{Q}_v + \dot{Q}_c + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad}) \quad (4.39)$$

onde  $c_p$  é calor específico a pressão constante da partícula ( $\text{kJ/kg K}$ ),  $\dot{Q}_v$ ,  $\dot{Q}_c$ ,  $\dot{Q}_{conv}$ ,  $\dot{Q}_{rad}$ , representam o calor de devolatilização, o calor de combustão do carbono fixo, a troca de calor por convecção e a troca de calor por radiação, respectivamente, em  $W$ .

A massa específica da partícula de carvão é obtida a partir de dados da literatura, sendo o valor utilizado neste trabalho de  $1500 \text{ kg/m}^3$ , obtido de Basu, 2006. O calor específico a pressão constante da partícula adotado é de  $1000 \text{ kJ/kg K}$ , obtido de Tomeczek e Palugniok, 1996.

## 4.3 Modelos de transferência de calor em queima de carvão

Cada termo da equação de energia da partícula é explicado a seguir.

### 4.3.1 Convecção

Devido ao princípio de operação do DTF, os gases e a parede possuem a mesma temperatura, resultando em transferência de calor nula entre as duas partes.

O calor transferido entre o gás e uma partícula através da convecção pode ser descrito como:

$$\dot{Q}_{conv} = \pi d_p Nu \lambda_g (T_g - T_p) \quad (4.40)$$

onde:  $Nu$  é o número de Nusselt baseado no diâmetro da partícula,  $T_g$  é a temperatura do gás (K), e  $\lambda_g$  é a condutividade térmica do gás ( $W/m K$ ).

Conforme especificado no início deste capítulo, no modelo a velocidade relativa da partícula em relação à velocidade do escoamento de gases é nula, portanto  $Re$  é considerado nulo e  $Nu$  é considerado igual ao valor 2,0 conforme Basu, 2006.

### 4.3.2 Radiação

Neste trabalho, as trocas de calor por radiação entre o meio e a parede e entre o gás e a partícula são desprezadas, pois o meio é considerado não-participante. Assim, a troca de calor por radiação ocorre somente entre as partículas e as paredes do reator. Considerando que o tamanho de cada partícula é muito inferior ao diâmetro e comprimento do tubo, pode-se dizer que o fator de forma de cada partícula em relação ao reator é igual a um. Com isso, o calor transferido entre a parede do reator e a partícula através da radiação pode ser descrito como:

$$\dot{Q}_{rad} = \pi d_p^2 \varepsilon \sigma T_w^4 - T_p^4 \quad (4.41)$$

onde:  $\varepsilon$  é a emissividade da partícula de carvão e  $\sigma$  é a constante de Stefan–Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$ ), e  $T_w$  é a temperatura da parede (K).

### 4.3.3 Calor de combustão

O calor liberado na reação de combustão, equação (4.1), é contabilizado pela multiplicação da taxa de combustão pela entalpia de combustão e dividido pelo número de partículas podendo ser representado como:

$$\dot{Q}_c = \frac{1}{N_p} \frac{dC}{dt} H_c \quad (4.42)$$

onde:  $H_c$  é a entalpia de combustão (J/kg).

### 4.3.4 Calor de devolatilização

O processo de devolatilização é um processo endotérmico, sendo que a matéria devolatilizável absorve calor da partícula para devolatilizar. Isso é representado como:

$$\dot{Q}_v = \frac{1}{N_p} \frac{dV}{dt} H_v \quad (4.43)$$

onde  $H_v$  é a entalpia de devolatilização (J/kg).

## 4.4 Propriedades

Nesta seção serão explicadas as principais propriedades utilizadas neste trabalho.

### 4.4.1 Condutividade térmica

Segundo Poling *et al.*, 2001, muitas técnicas foram propostas para o cálculo da condutividade térmica de uma mistura de gases, todas foram essencialmente empíricas, e muitas se reduzem a alguma forma da seguinte equação:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n X_j \phi_{ij}} \quad (4.44)$$

onde  $X_i$  é a fração molar da espécie  $i$ ,  $\lambda_i$  é a condutividade térmica (W/mK), da espécie  $i$  e  $\phi_{ij}$  é o parâmetro de interação, adimensional, e pode ser definido como:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \left( \frac{M_i}{M_j} \right) \right) \right]^{1/2}} \quad (4.45)$$

onde  $M_i$  é a massa molecular (kg/mol) da espécie  $i$ .

Segundo os autores a equação (4.45) foi extensamente testada e bons resultados foram obtidos. A condutividade térmica é muito pouco afetada pela pressão, quando o gás está entre  $10^2 - 10^6$  Pa, e por isso pode ser calculada para  $10^5$  Pa e extrapolada para a toda a faixa.

O modelo para condutividade térmica de gases adotado neste trabalho é a correlação Modificada de *Eucken* dada por:

$$\frac{\lambda_i}{\mu_i c_v} = 1,32 + \frac{1,77}{\left( \frac{c_p}{R} - 1 \right)} \quad (4.46)$$



onde  $\mu_i$  a viscosidade da espécie  $i$  ( $\text{Ns/m}^2$ ),  $c_v$  e  $R$  são o calor específico a volume constante e a constante do gás ( $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ), respectivamente.

Este modelo foi escolhido, pois representa adequadamente os valores da condutividade térmica das espécies dentro das limitações deste trabalho.

Para o cálculo da condutividade térmica, usando as equações (4.44) e (4.46), é necessário o conhecimento da viscosidade dos gases. Neste intuito o cálculo da viscosidade é detalhado na seção seguinte.

A condutividade térmica de cada gás foi comparada aos valores obtidos do programa *Engineering Equation Solver* (EES) e tiveram boa concordância.

#### 4.4.2 Viscosidade

A viscosidade de um gás puro pode ser descrita pela Teoria de Chapman-Enskog, encontrada em Poling *et al.*, 2001,:

$$\mu_i = 26,69 * 10^{-7} \frac{M_i' T_g^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (4.47)$$

onde,  $M_i'$  é a massa molecular ( $\text{g/mol}$ ),  $\sigma$  é o diâmetro de colisão ( $\text{\AA}$ ) e  $\Omega_v$  é a integral de colisão, adimensional. Segundo os autores, a correlação para o cálculo da integral de colisão pode ser expressa por:

$$\Omega_v = \left[ A T^{*-B} \right] + C \left[ \exp -DT^* \right] + E \left[ \exp -FT^* \right] \quad (4.48)$$

onde:  $A=1,16145$ ,  $B=0,14874$ ,  $C=0,52487$ ,  $D=0,77320$ ,  $E=2,16178$ ,  $F=2,43787$  e  $T^*$  é a temperatura adimensional,

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (4.49)$$

onde  $k$  é a constante de *Boltzmann* e  $\varepsilon_{AB}$  é a energia potencial mínima entre duas moléculas. Segundo os autores a Eq.(4.48) é válida para  $0,3 \leq T^* \leq 100$  com um desvio médio de somente 0,064%.

Os valores de  $\varepsilon_{AB}/k$  e  $\sigma$  são determinados a partir do potencial de Lennard-Jones e são apresentados em Poling *et al.*, 2001.

As viscosidades de cada gás foram comparadas aos valores obtidos através do programa *Engineering Equation Solver* (EES), que possui tabelas termodinâmicas e propriedades de espécies químicas, em uma faixa de 298 – 3000K e tiveram boa concordância.

#### 4.4.3 Coeficiente de difusão de espécies

Inicialmente é necessário conhecer os coeficientes de difusão binária para o cálculo do coeficiente de difusão de uma espécie na mistura.

Segundo Poling *et al.*, 2001, a teoria que descreve a difusão em mistura de gás binária em pressões baixas até moderadas tem sido bem desenvolvida. Conforme Bird *et al.*, 2002, para resultados precisos a Teoria Cinética de Chapman-Enskog deve ser usada. Segundo os autores a equação de Chapman-Enskog pode ser escrita da seguinte forma:

$$D_{AB} = 1,8583 * 10^{-7} \frac{T_g^{3/2} M_{AB}^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (4.50)$$

onde,  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão da espécie A na espécie B ( $m^2/s$ ),  $M_{AB}$  é soma inversa das massas molares de A e B (kmol/kg),  $P$  a pressão (bar),  $\sigma_{AB}$  é o comprimento característico entre A e B (Å) e  $\Omega_{D,AB}$  é a integral de colisão de difusão, adimensional.

A soma inversa das massas molares de A e B,  $M_{AB}$ , pode ser definida como:

$$M_{AB} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad (4.51)$$

sendo,  $M_A$  e  $M_B$  a massa molar da espécie A e B, respectivamente, kg/kmol.

O comprimento característico,  $\sigma_{AB}$ , é definido como:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (4.52)$$

sendo,  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$  o diâmetro de colisão da espécie A e B, respectivamente, [Å].

A integral de colisão,  $\Omega_{D,AB}$ , recomendada pelos autores é:

$$\Omega_{D,AB} = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (4.53)$$

onde: A=1,06036, B=0,15610, C=0,19300, D=0,47635, E=1,03587, F=1,52996, G=1,76474 e H=3,89411.

e  $T^*$  é a temperatura adimensional e pode ser dada por:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (4.54)$$

onde  $\varepsilon_{AB}$  é a energia potencial mínima entre as duas moléculas, A e B, e pode ser definida como:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A \varepsilon_B^{1/2} \quad (4.55)$$

Os valores de  $\varepsilon/k$  e  $\sigma$  são determinados a partir do potencial de Lennard-Jones.

Bird *et al.*, 2002, comentam que a equação (4.50) foi derivada para gases não-polares monoatômicos, mas tem sido útil para gases não-polares poliatômicos também. Além disso, esta equação pode ser usada para prever a inter-difusão de gás polar e não-polar usando a combinação das equações auxiliares (4.52) e (4.55).

Segundo Desilets *et al.*, 1997, muitos métodos foram descritos para calcular o coeficiente de difusão de uma mistura. Uma boa aproximação é através do trabalho de Wilke, 1950, apud Poling *et al.*, 2001, que desenvolveu um cálculo para um coeficiente de difusão aproximado para um gás que se difunde numa mistura de gases estagnados e pode ser escrito da forma:

$$D_i^M = \frac{1 - X_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad (4.56)$$

onde,  $D_i^M$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  na mistura ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $X_i$  e  $X_j$  frações molares das espécies  $i$  e  $j$ , respectivamente, e  $D_{ij}$  o coeficiente de difusão binária da espécie  $i$  na  $j$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ .

#### 4.4.4 Entalpia de devolatilização

Segundo Beck e Hayhurst, 1990, a entalpia de mudança na devolatilização é  $H_v$  e é assumida igual a  $E_v$ , energia de ativação da devolatilização. Conforme o autor,  $H_v \leq E_v$ , mas a igualdade serve como uma boa aproximação.

Essa informação é utilizada da seguinte maneira:

$$H_v = E_v \quad (4.57)$$

Assim, a eq. (4.57) pode ser utilizada na eq. (4.43).

#### 4.5 Método numérico de solução

No presente trabalho se aplica o método numérico dos volumes finitos para resolver as equações diferenciais parciais. Este método integra as equações diferenciais em volumes de controle, obtendo sistemas de equações algébricas a serem resolvidos.

O problema é parabólico e é tratado como convectivo-dominante. Conforme Maliska, 1995, o esquema de interpolação dos termos convectivos a ser usado é o *upwind*. A solução do problema se dá em marcha, isto é, avança-se para o próximo volume somente quando é atingida total convergência de todas as variáveis no volume de controle. No presente trabalho optou-se por um critério de convergência, Equação (4.58), de  $10^{-6}$  para todas as variáveis.

O programa foi escrito na linguagem de programação Fortran 90 com a utilização do compilador Gfortran (gcc-4.6.0) com todos os valores expressos em precisão dupla. O tempo de cada simulação foi de aproximadamente 70 segundos, num computador MacBook Pro com processador Core 2 Duo de 2,4 GHz e 8 GB de memória RAM.

A seguir, é apresentado um fluxograma da sequência de resolução do problema utilizando o método de volumes finitos.

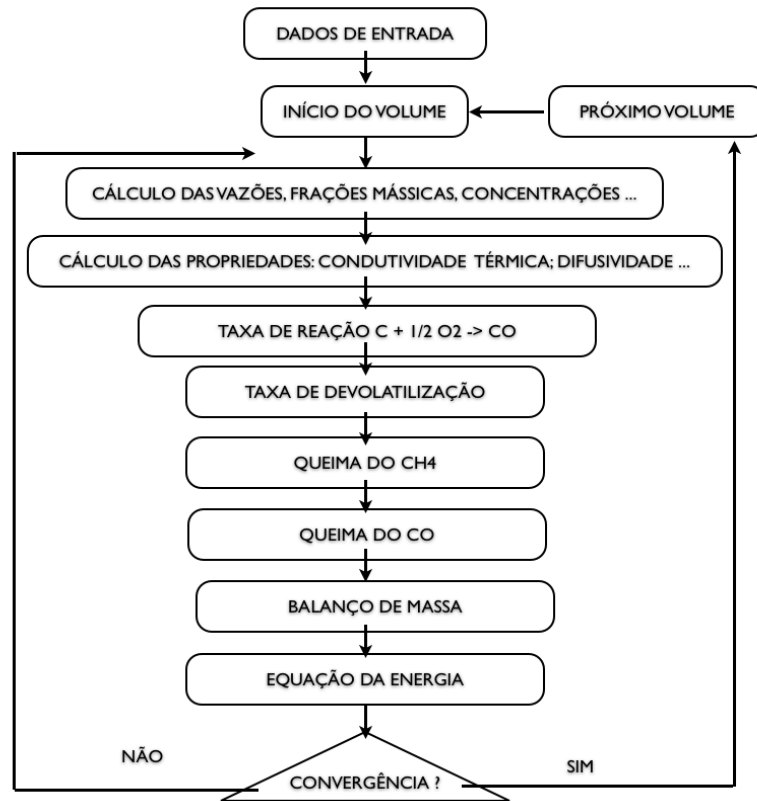


Figura 4.3 – Fluxograma da sequência de resolução do problema utilizando o método de volume finitos

#### 4.5.1 Tamanho da malha

Nesta seção é analisado o comportamento das principais variáveis do modelo com o aumento do número de volumes. Os valores das variáveis foram analisados a 0,5 m da entrada do DTF, local onde todas as variáveis possuíam grandes gradientes, para a temperatura máxima de operação de 1723K. Essa análise se dá através do erro relativo, expresso pela seguinte equação:

$$e_{rel} = \frac{|\Phi^1 - \Phi^0|}{\Phi^0} \quad (4.58)$$

onde  $\Phi$  é a variável analisada e o super-índice  $1$  é o valor da variável calculada com o número de volume atual e  $0$  é valor da variável calculada com o número de volume anterior. Optou-se por trabalhar com um erro relativo desejado de  $10^{-6}$ , sendo este limite possível para o modelo.

O erro relativo das principais variáveis do modelo conforme o aumento no número de volumes pode ser visto na Figura 4.4.

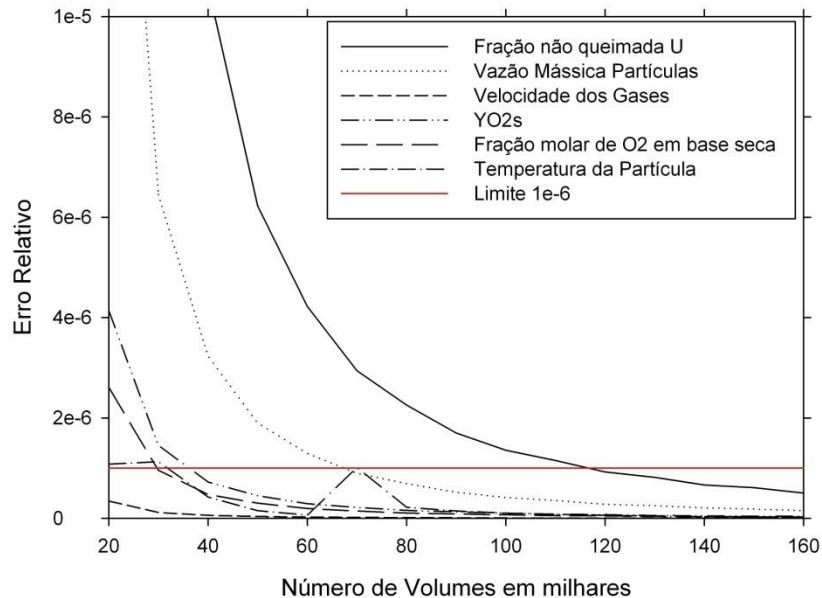


Figura 4.4 – Erro relativo das principais variáveis do modelo conforme o número de volumes, para a temperatura de operação de 1723K e  $\alpha=1/3$

Nota-se que a solução tende a se tornar independente de malha conforme o aumento do número de volumes. O erro relativo da variável temperatura da partícula foi afetado pelo número de volumes em 70 mil, apesar de o erro relativo não passar de  $10^{-6}$ . Uma justificativa para esse evento seja um erro de truncamento numérico, visto que tanto antes quanto depois de 70 mil volumes a variável permanece com valores muito baixos. Para esse trabalho foi estipulado um limite do erro relativo aceitável de  $10^{-6}$ , sendo este limite indicado na Figura 4.4. Assim, é possível estipular o tamanho da malha a ser usado neste trabalho em 120 mil volumes, com 0,013 mm de comprimento do volume elementar.

É importante lembrar que o mesmo critério de convergência, representado pela Equação (4.58) e valor de  $10^{-6}$  é aplicado para a solução de cada variável em cada volume ao longo da solução do problema independentemente do tamanho de malha.

## 5 RESULTADOS

O experimento escolhido para comparar dos resultados obtidos no presente trabalho é o de Ballester e Jimenez, 2005, doravante chamado de experimento de referência, para fins de simplicidade. A Tabela 4.1 apresenta dados de operação do experimento de referência, tais como vazões volumétricas de alimentação do queimador de gás natural e de ar na injeção de carvão, para diferentes temperaturas de operação.

A partir desses dados, foram calculadas as vazões mássicas (Tabela 5.1) das espécies dos principais gases do processo, necessárias para alimentar o modelo proposto no presente trabalho.

Tabela 5.1 – Condições de entrada no reator calculadas a partir dos dados do experimento de referência de Ballester e Jimenez, 2005

Espécies	Para temperaturas de:				Para o caso que há adição de oxigênio no reator para temperatura de 1573 K
	1313 K	1448 K	1573 K	1723 K	
	Vazão Mássica [kg/s]				Vazão Mássica [kg/s]
O <sub>2</sub>	3,16E-05				4,62E-05
CO <sub>2</sub>	3,84E-05				3,84E-05
H <sub>2</sub> O	3,14E-05				3,14E-05
N <sub>2</sub>	2,88E-04				2,80E-04
Total Mistura	3,89E-04				3,96E-04
Fração Molar em base seca de O <sub>2</sub> [%]	8,14				11,73
Velocidade gases [m/s]	0,313	0,345	0,375	0,411	0,380

Também, são relevantes os parâmetros cinéticos da queima do carvão para diferentes valores de  $\alpha$ . Esses já foram apresentados na Tabela 4.3, mas serão reproduzidos a seguir por comodidade.

Tabela 5.2 – Parâmetros cinéticos da queima do carvão para diferentes valores de  $\alpha$

$\alpha$	0,00	0,08	0,33
A <sub>c</sub> [kg/m <sup>2</sup> .s.Pa]	4,00E-04	5,60E-04	1,49E-03
E <sub>c</sub> [J/mol]	8,30E+04	8,60E+04	9,42E+04

[Fonte: Ballester e Jimenez, 2005]

Para facilitar o entendimento da Tabela 5.2 é lembrado que o parâmetro  $\alpha$  é um indicador de como as reações heterogêneas afetam o diâmetro e a massa específica da partícula. Quando  $\alpha = 1/3$  as reações heterogêneas ocorrem somente na superfície e não na estrutura porosa da partícula, e pela equação (2.34), tem-se que a massa específica é constante e o diâmetro é alterado. Quando  $\alpha = 0$ , há completa penetração do oxigênio na estrutura porosa da partícula e lá ocorrem as reações, e, portanto, o diâmetro permanece constante e a massa específica é a que varia. E quando  $\alpha$  está entre 0 e 1/3 tanto o diâmetro quanto a massa específica da partícula mudam ao longo do processo de combustão.

### 5.1 Comparação com modelo de referência, de Ballester e Jimenez, 2005

Nesta seção serão comparados os resultados do presente modelo com aqueles apresentados pelo trabalho de referência, para as mesmas condições de operação do reator DTF.

É interessante ressaltar que o presente trabalho apresenta diferenças na modelagem do DTF, quando comparado ao modelo de Ballester e Jimenez, 2005. As principais diferenças são:

- 1) O modelo de referência assume uma velocidade relativa da partícula em relação ao escoamento de gases, enquanto que a modelagem deste trabalho tem como hipótese que a velocidade da partícula é a mesma do escoamento.
- 2) A modelagem deste trabalho possui um maior detalhamento no modelo de difusão do oxigênio.
- 3) As propriedades termofísicas no modelo atual são calculadas para cada ponto do reator, enquanto que no modelo de referência são consideradas constantes.
- 4) Para algumas situações analisadas, o trabalho de referência emprega uma amostra com tamanho de partículas variável, e o presente trabalho considera sempre esse tamanho como fixo e seu diâmetro igual a 52,2  $\mu\text{m}$ .

Além disso, Ballester e Jimenez, 2005, obtiveram os parâmetros cinéticos da taxa de reação do carvão através de ajuste de seu modelo com dados experimentais. Portanto, esses parâmetros podem ser muito sensíveis ao modelo adotado e suas hipóteses.

Um dos principais parâmetros de análise evidenciado pelo modelo de simulação proposto no presente trabalho é a fração não queimada  $U$  ao longo do reator.



A primeira comparação entre os modelos é na temperatura de 1573 K, com partículas de carvão com diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$ . Também foram considerados três valores de  $\alpha$  para o modelo de redução de tamanho da partícula, apresentados na Tabela 5.2. Nota-se que é empregado um conjunto distinto de parâmetros cinéticos para cada  $\alpha$ .

A Figura 5.1 reproduz os resultados do modelo de referência e os resultados do modelo deste trabalho para as frações não queimadas  $U$  ao longo do reator, para a temperatura de 1573 K, calculados para 3 valores de  $\alpha$ .

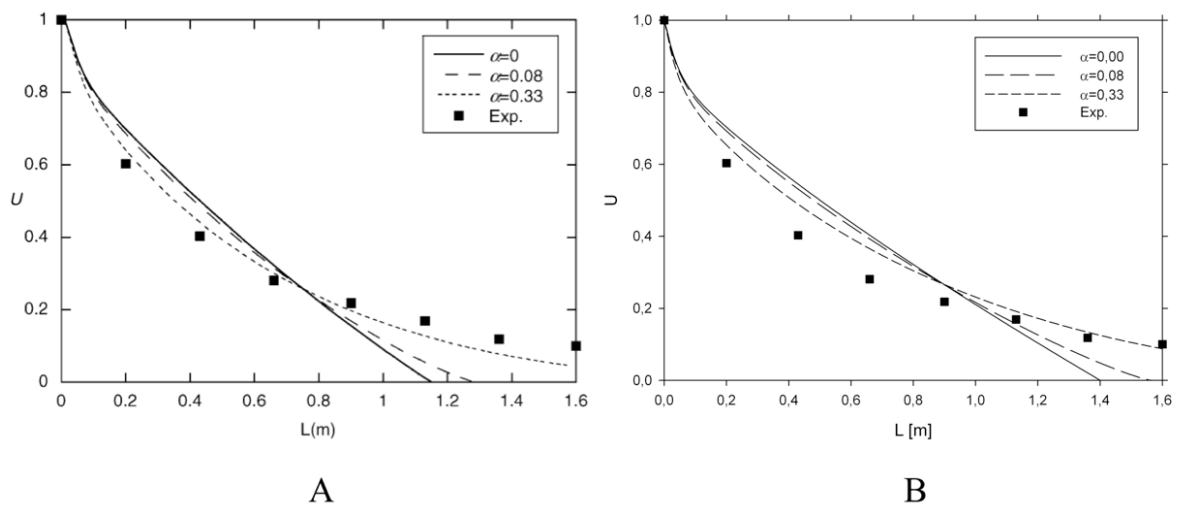


Figura 5.1 – Valores calculados da fração não queimada  $U$  ao longo do reator operando a 1573 K e valores de  $\alpha=0$ ,  $\alpha=0,08$  e  $\alpha=0,33$ . Partícula de diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$ .

A) dados de Ballester e Jimenez, 2005, e B) do presente trabalho

Nota-se que os dados obtidos com o presente modelo têm as mesmas tendências de evolução da fração não queimada  $U$  para os três modelos de redução do tamanho da partícula, representado pelo parâmetro  $\alpha$ . Porém, os valores encontrados não são os mesmos obtidos pelo modelo de referência. O modelo de referência apresenta uma maior conversão do *char* do que o presente modelo para todos os valores de  $\alpha$ .

É também apresentada a comparação entre os dois modelos para a temperatura de operação de 1723 K. A Figura 5.2 apresenta os valores da fração não queimada do modelo de referência e os resultados do modelo atual para as mesmas condições.

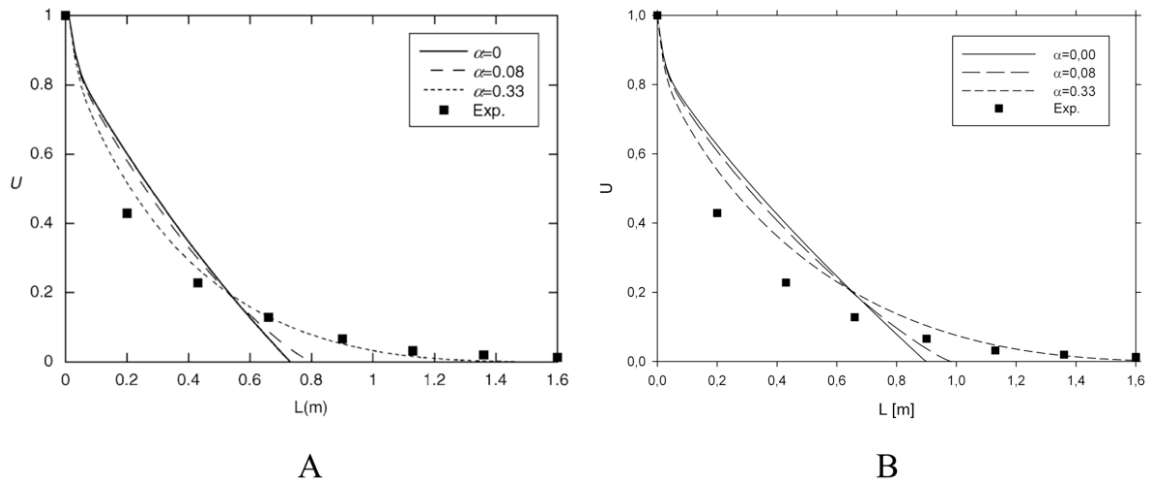


Figura 5.2 – Valores calculados da fração não queimada  $U$  ao longo do reator para uma temperatura de 1723 K gerados pelo modelo de referência para valores de  $\alpha=0$ ,  $\alpha=0,08$  e  $\alpha=0,33$ ; partícula de diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$  A) dados de Ballester e Jimenez, 2005, e B) do presente trabalho

A partir da comparação entre os dois gráficos da Figuras 5.2, é possível notar novamente que o modelo apresentado neste trabalho apresenta as mesmas tendências de evolução da fração não queimada  $U$ .

As diferenças encontradas tanto na Figura 5.1 quanto na Figura 5.2 são decorrentes dos modelos adotados, das hipóteses simplificativas e também ao fato de que os parâmetros cinéticos adotados neste trabalho foram obtidos particularmente para o modelo da referência.

Ballester e Jimenez, 2005, resolvem o seu modelo tanto com um grupo de partícula com diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$  com  $\alpha$  igual a 0,08, conforme foi apresentado nas figuras anteriores, quanto com um grupo de partículas com uma distribuição de tamanho apresentado na Figura 4.2 com  $\alpha$  igual a 0,08, apresentado na Figura 5.3. A mesma figura mostra a comparação do presente modelo, assumindo  $\alpha$  igual a 1/3, com o de referência para várias temperaturas.

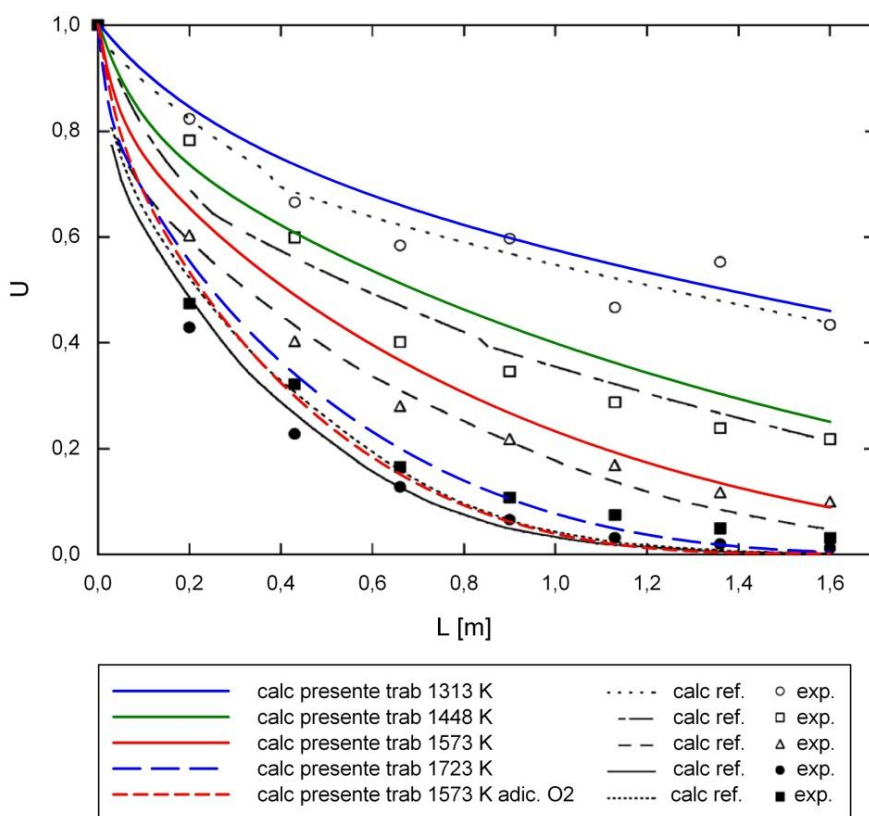


Figura 5.3 - Valores da fração não queimada  $U$  ao longo do reator para várias temperaturas; Comparativo entre valores do modelo de Ballester e Jimenez, 2005, em preto e branco, para  $\alpha=0,08$  e partículas de diversos tamanhos; e do presente trabalho, em cores, para valores de  $\alpha=0,33$  e partículas de diâmetro médio de  $52,2 \mu\text{m}$ .

É possível ver na Figura 5.3 que a modelagem deste trabalho se aproxima dos valores encontrados pelo modelo de Ballester e Jimenez, 2005, e também dos valores experimentais. É lembrado que o valor de  $\alpha$  usado é de 0,33 e que, apesar de diferente do encontrado experimentalmente (0,08), é o valor que consegue aproximar o comportamento de partículas de tamanho médio de  $52,2 \mu\text{m}$  ao comportamento da distribuição de partículas. É também interessante verificar que os resultados do presente trabalho e do modelo de referência para o caso de operação do DTF à 1573 K com adição de  $\text{O}_2$  são similares. Uma justificativa para essa similaridade é que as diferenças encontradas entre os modelos acabam sendo suprimidas pelo aumento da taxa de reação, este ocasionado pela maior concentração de  $\text{O}_2$  na entrada do DTF.

## 5.2 Análise de sensibilidade do sistema

A análise de sensibilidade procura determinar o efeito no sistema quando se altera um de seus parâmetros, mantendo os outros constantes. Esse estudo é diferente da análise paramétrica, que busca identificar os parâmetros relevantes do fenômeno.

As variações apresentada nessa seção foram feitas a partir dos parâmetros de entrada encontrados na Tabela 4.1, para uma temperatura de operação de 1723 K e partículas de diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$ . Nessa seção opta-se em apresentar somente os resultados para  $\alpha$  igual a 1/3, pois os mesmos apresentaram uma melhor concordância com os dados experimentais.

### 5.2.1 Variação da concentração de oxigênio

O efeito da concentração de oxigênio, expressa na forma de sua fração molar em base seca, repercute em outros parâmetros da queima do carvão, em particular na fração de não queimando  $U$ . A implementação no experimento da variação da concentração de  $\text{O}_2$  é obtida indiretamente, com a manipulação das vazões de admissão de metano e de ar na entrada do queimador do DTF. A Tabela 5.3 apresenta as condições de operação do queimador do DTF necessárias para se atingir a variação da concentração de  $\text{O}_2$ .

Tabela 5.3 – Valores das vazões de entrada e velocidades dos gases para variação da fração molar de  $\text{O}_2$  em base seca em torno do valor de nominal de 8%

Fração molar de $\text{O}_2$ em base seca [%]	Vazão de $\text{CH}_4$ na entrada do queimador [l/h]	Vazão de ar na entrada do queimador [l/h]	Velocidade dos Gases [m/s]
6%	80,319	794,248	0,4126
7%	75,542	796,911	0,4119
8%	70,691	799,615	0,4111
9%	65,763	802,362	0,4103
10%	60,757	805,152	0,4094

O valor nominal de 8% da fração molar de  $O_2$  em base seca da tabela anterior é obtido com a vazão de  $CH_4$  de 70,691 l/h e vazão de ar de 799,615 l/h. Como consequência, a velocidade dos gases foi de 0,4111 m/s. Os demais valores para a fração molar de  $O_2$  podem ser obtidos com a variação dessas vazões, que também alteram a velocidade dos gases. Como condição para essas variações, foi mantida a vazão mássica total dos gases na entrada do DTF em  $3,894 \times 10^{-4}$  kg/s, próximo dos valores do experimento de referência.

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função dessas novas vazões volumétricas de alimentação foi simulado, e é apresentado na Figura 5.4.

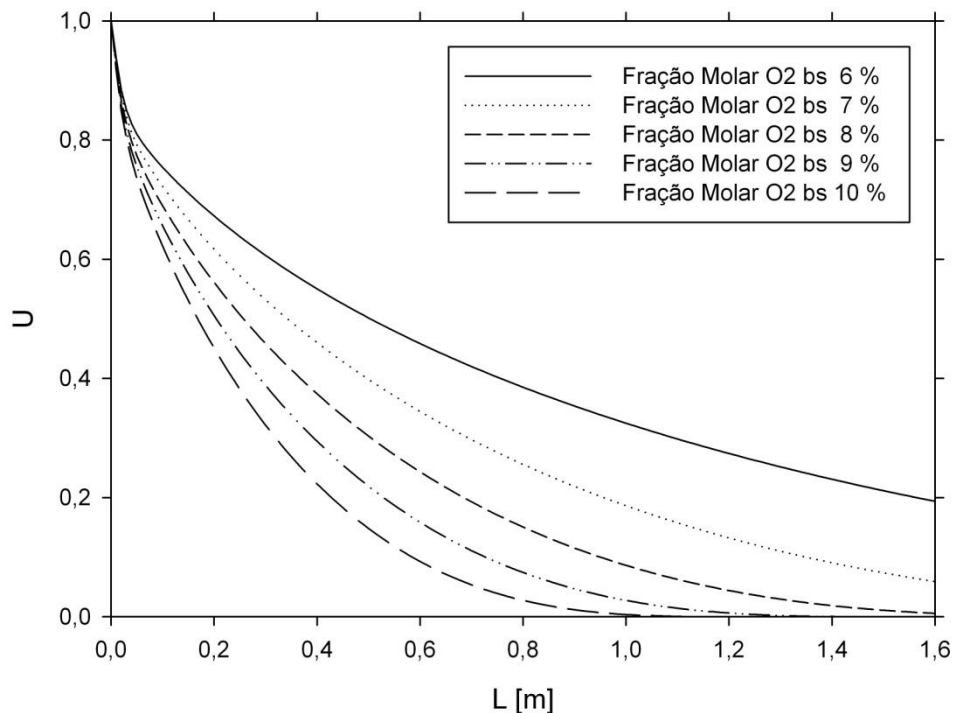


Figura 5.4 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para diferentes frações molares de oxigênio em base seca na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema,  $\alpha=1/3$ .

A Figura 5.4 mostra que a variação de concentração de oxigênio afeta diretamente as taxas de reação, ao ponto que com 8 % de oxigênio a fração não queimada  $U$  aproxima-se de zero. É importante destacar que conforme aumenta a concentração de oxigênio a taxa de reação fica cada vez mais intensa, sendo esta informação representada pelo aumento da declividade das curvas de  $U$ .

### 5.2.2 Variação da vazão mássica total de gases

A análise do comportamento da fração não queimada de carvão  $U$  foi realizada também em função da variação da vazão mássica de gases que circulam no DTF. A alteração dessa última vazão é obtida através da variação das vazões de ar e metano no queimador, mantendo-se a concentração de  $O_2$  fixa em 8%, como mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de vazão mássica na admissão do DTF obtidos em função da variação das vazões volumétricas de  $CH_4$  e de ar na admissão do combustor do DTF com concentração de  $O_2$  fixa em 8%.

Nominal	Vazão Mássica de gases [kg/s]	Vazão de ar na entrada do queimador [l/h]	Vazão de $CH_4$ na entrada do queimador [l/h]	Velocidade dos Gases [m/s]	Vazão mássica de $O_2$ [kg/s]
80 %	3,115E-04	589,697	56,553	0,3289	2,48E-05
90 %	3,504E-04	694,558	63,615	0,3699	2,79E-05
100 %	3,894E-04	799,615	70,691	0,4111	3,11E-05
110 %	4,283E-04	904,576	77,76	0,4522	3,42E-05
120 %	4,672E-04	1009,537	84,829	0,4933	3,73E-05

O valor nominal da vazão mássica dos gases na entrada do DTF de  $3,894 \cdot 10^{-4}$  kg/s é obtido com a vazão de  $CH_4$  de 70,691 l/h e vazão de ar de 799,615 l/h, sendo que a fração molar de  $O_2$  em base seca resulta em 8%. Como consequência, a velocidade dos gases foi de 0,4111 m/s. Os demais valores para as vazões mássicas de gases são obtidos fixando a fração molar de  $O_2$  em base seca em 8% e variando as vazões mássicas de gases em 10%. As velocidades dos gases e as vazões mássicas de  $O_2$  para todos os casos também são apresentados na tabela.

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função dessas novas vazões volumétricas de alimentação foi simulado, e é apresentado na Figura 5.5.

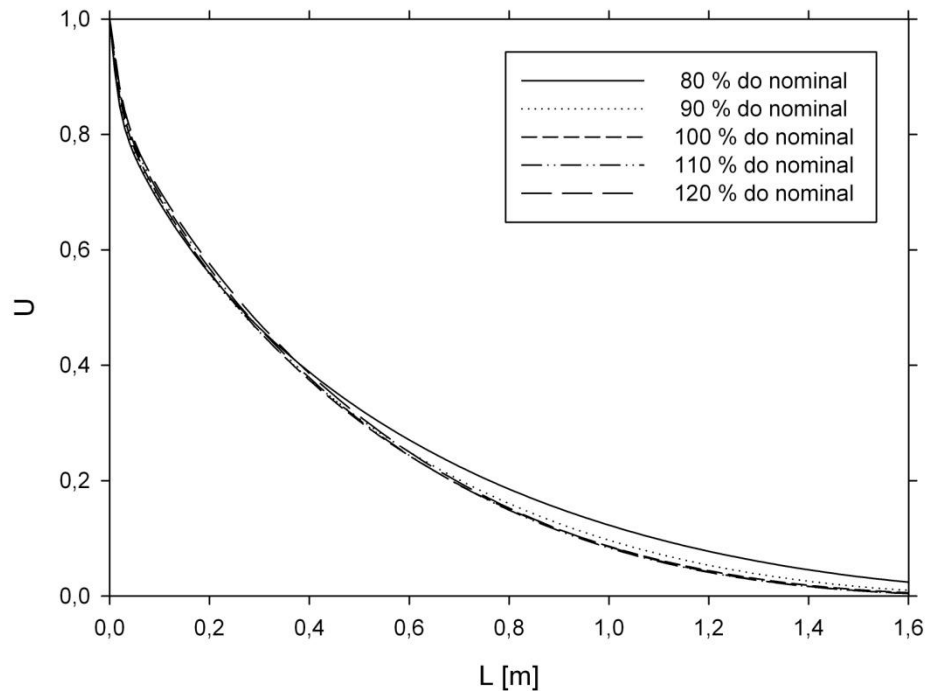


Figura 5.5 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema,  $\alpha=1/3$ .

Ao observar a Tabela 5.4 e os resultados na Figura 5.5 é possível verificar que mesmo aumentando a vazão mássica, e diretamente a velocidade dos gases, não houve grandes alterações no comportamento do reator. A quantidade de oxigênio necessária para a combustão completa não muda com o aumento da vazão mássica de gases. Entretanto, quando se reduz a vazão a quantidade mínima será afetada e acabará reduzindo a taxa de reação. Isso significa que acaba-se alterando o gradiente da fração mássica do  $O_2$ , alterando a sua difusão até a superfície da partícula, e com isso a taxa de reação é alterada. A Figura 5.6 apresenta as frações mássicas de  $O_2$  do ambiente,  $y_{O_2}$ , e da superfície das partículas,  $y_{O_2s}$ , para as mesmas condições anteriores. A Figura 5.7 apresenta um detalhamento maior na região inicial do DTF.

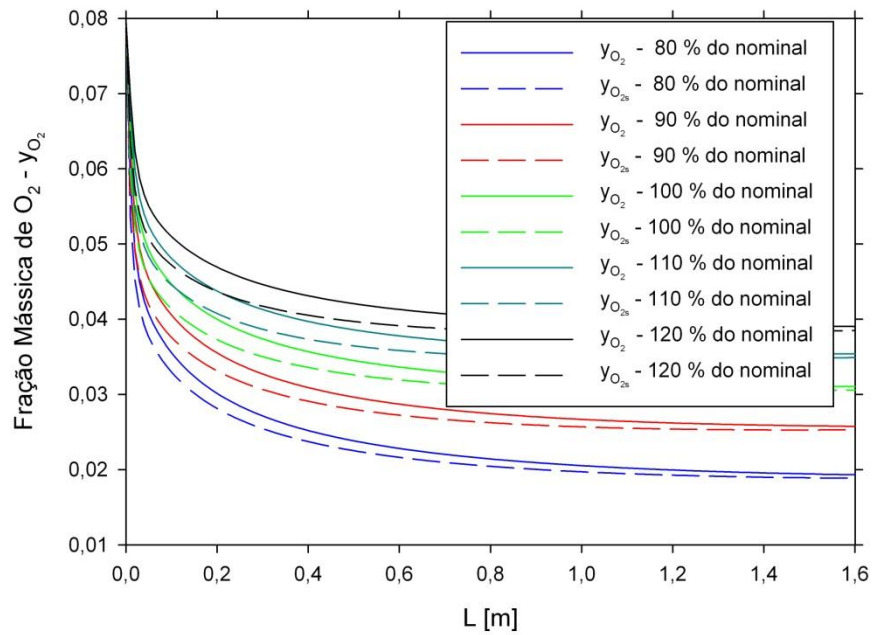


Figura 5.6 – Variação da fração mássica de  $O_2$ ,  $y_{O_2}$ , e da fração mássica de  $O_2$  na superfície da partícula,  $y_{O_{2s}}$ , ao longo do reator, para a variação da vazão mássica dos gases, para temperatura de 1723 K,  $\alpha=1/3$ .

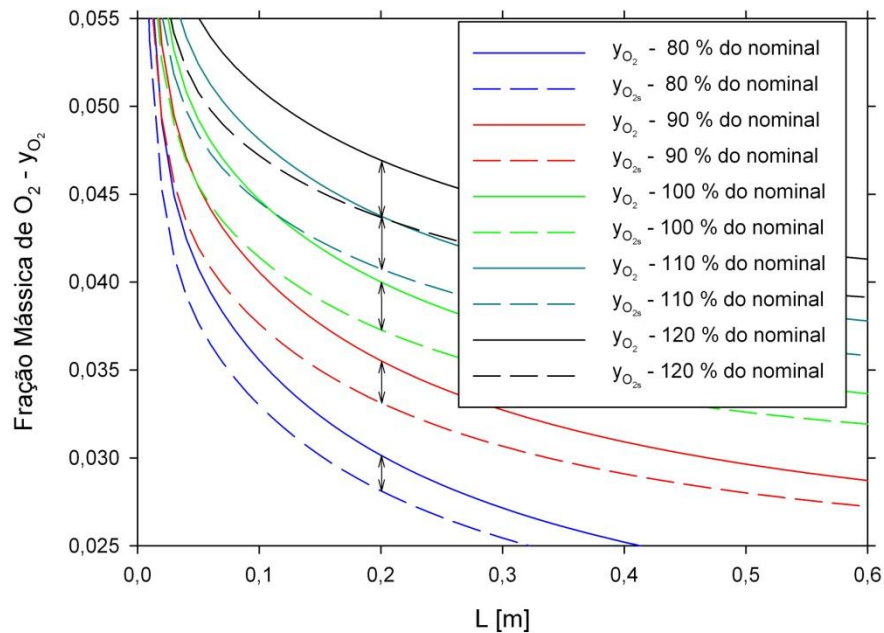


Figura 5.7 – Detalhamento da variação da fração mássica de  $O_2$ ,  $y_{O_2}$ , e da fração mássica de  $O_2$  na superfície da partícula,  $y_{O_{2s}}$ , na região inicial do reator, para a variação da vazão mássica dos gases, para temperatura de 1723 K,  $\alpha=1/3$ .



A Figura 5.6 mostra a variação da fração mássica de oxigênio no reator,  $y_{O_2}$ , e na superfície da partícula,  $y_{O_{2s}}$ , ao longo do reator para os casos da Tabela 5.4. É possível notar que apesar da fração mássica e concentração de  $O_2$  iniciais serem as mesmas para todos os casos, a quantidade de oxigênio disponível para as reações é diferente para cada caso. Assim a disponibilidade de oxigênio ao longo do reator é afetada para cada caso. Isso é possível visualizar através do gradiente de fração mássica de  $O_2$  de cada caso, indicado na Figura 5.7 na posição 0,2 m do reator. Assim, para esse caso em particular, a diminuição da vazão mássica total reduz as taxas de reações heterogêneas mesmo com a redução da velocidade do escoamento.

Para investigar mais sobre essa relação foram extrapolados outros casos em que se aumentam em duas e três vezes a vazão mássica de gases, a partir da nominal. É lembrado que a concentração de  $O_2$  é fixada em 8%. A Tabela 5.5 mostra os parâmetros de entrada para tais casos.

Tabela 5.5 - Valores de vazão mássica na admissão do DTF obtidos em função da variação das vazões volumétricas de  $CH_4$  e de ar na admissão do combustor do DTF com concentração de  $O_2$  fixa em 8%.

Nominal	Vazão Mássica de gases [kg/s]	Vazão de ar na entrada do queimador [l/h]	Vazão de $CH_4$ na entrada do queimador [l/h]	Velocidade dos Gases [m/s]	Vazão mássica de $O_2$ [kg/s]
100%	3,894E-04	799,615	70,691	0,411	3,11E-05
200%	7,788E-04	1849,916	141,428	0,822	6,21E-05
300%	1,168E-03	2898,526	212,051	1,233	9,32E-05

O valor nominal da vazão mássica dos gases na entrada do DTF de  $3,894 \cdot 10^{-4}$  kg/s é obtido com a vazão de  $CH_4$  de 70,691 l/h e vazão de ar de 799,615 l/h, sendo que a fração molar de  $O_2$  em base seca resulta em 8%. Como consequência, a velocidade dos gases foi de 0,4111 m/s. Os demais valores para as vazões mássicas de gases são obtidos fixando a fração molar de  $O_2$  em base seca em 8% e variando as vazões mássicas de gases em 100%. As

velocidades dos gases e as vazões mássicas de  $O_2$  para todos os casos também são apresentados na tabela.

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função dessas novas vazões volumétricas de alimentação foi simulado, e é apresentado na Figura 5.8.

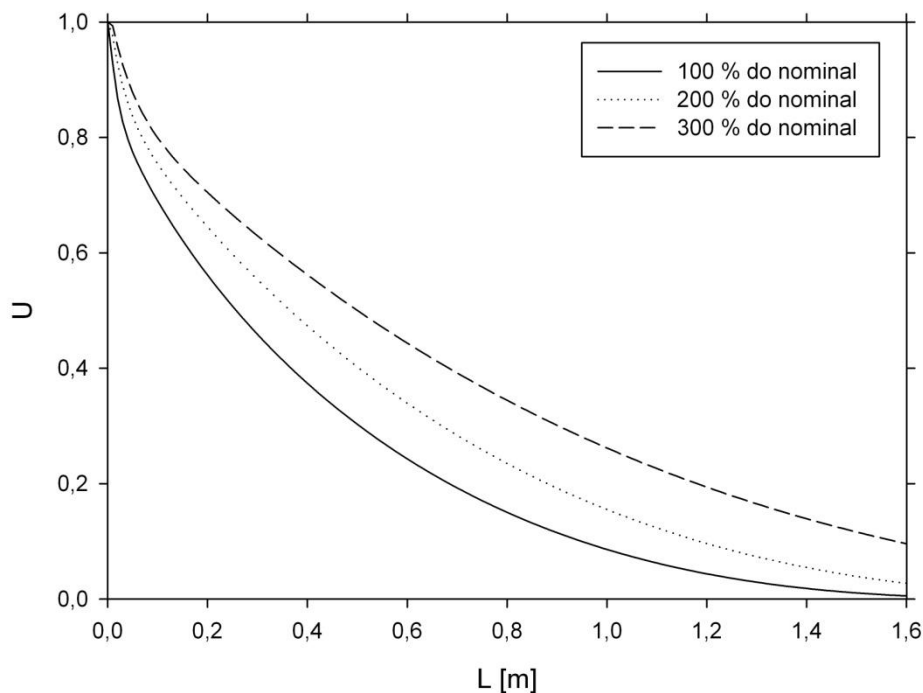


Figura 5.8 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema,  $\alpha=1/3$ .

Verifica-se na Figura 5.8 um comportamento esperado, que conforme o aumento da velocidade do escoamento as partículas tendem a converter menos. Nestes casos, a alta velocidade modifica o tempo de residência das partículas. Os tempos de residência são de aproximadamente 3,89, 1,95 e 1,30 s para o caso nominal, para o de 200 % e de 300 %, respectivamente.

Para verificar se houve modificações no aquecimento das partículas decorrente da redução do tempo de residência é apresentada a Figura 5.9.

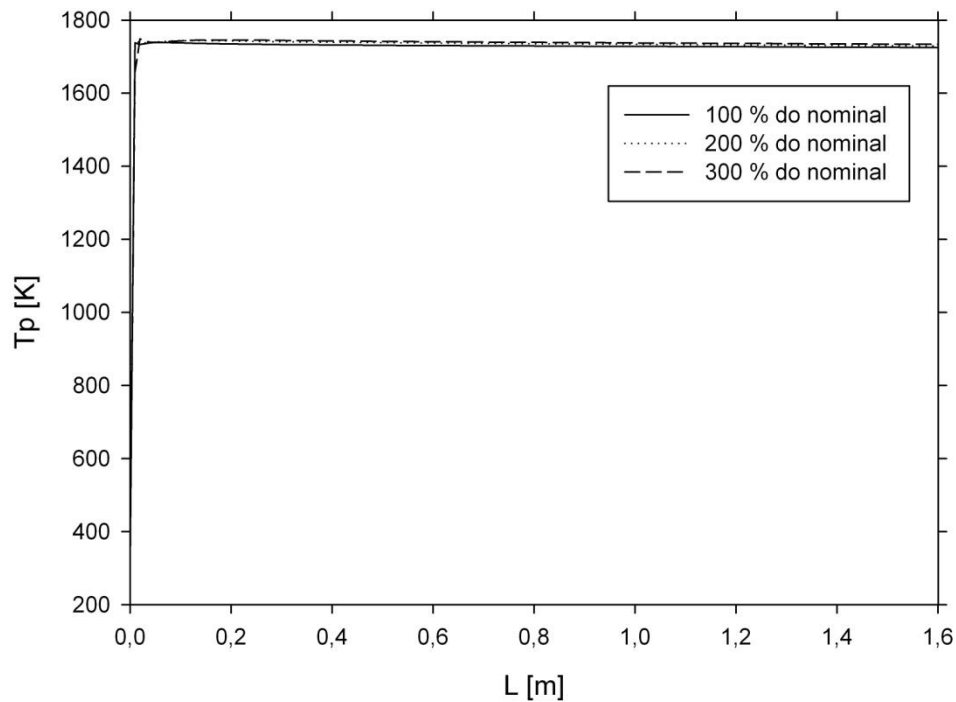


Figura 5.9 – Temperatura das partículas,  $T_p$ , para variação da vazão mássica de gases na entrada do DTF para a temperatura de 1723K no sistema,  $\alpha=1/3$ .

A Figura 5.9 mostra que, apesar do aumento da velocidade, o aquecimento das partículas não foi significativamente alterado. Conclui-se que o aumento da vazão mássica de gases altera somente o tempo de residência das partículas no reator e conseqüentemente a conversão é reduzida.

### 5.2.3 Variação da alimentação de carvão

A análise do comportamento da fração não queimada de carvão  $U$  foi realizada, nesta seção, para a variação da taxa de alimentação do carvão. A taxa de alimentação nominal adotada foi a mesma do experimento de referência de 30 g/h. As variações na taxa de alimentação foram de 10% e 20% tanto para mais quanto para menos. As condições de operação do DTF são as apresentadas na Tabela 5.1 para a temperatura de operação de 1723 K.

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função da variação da taxa de alimentação de carvão é apresentado na Figura 5.10.

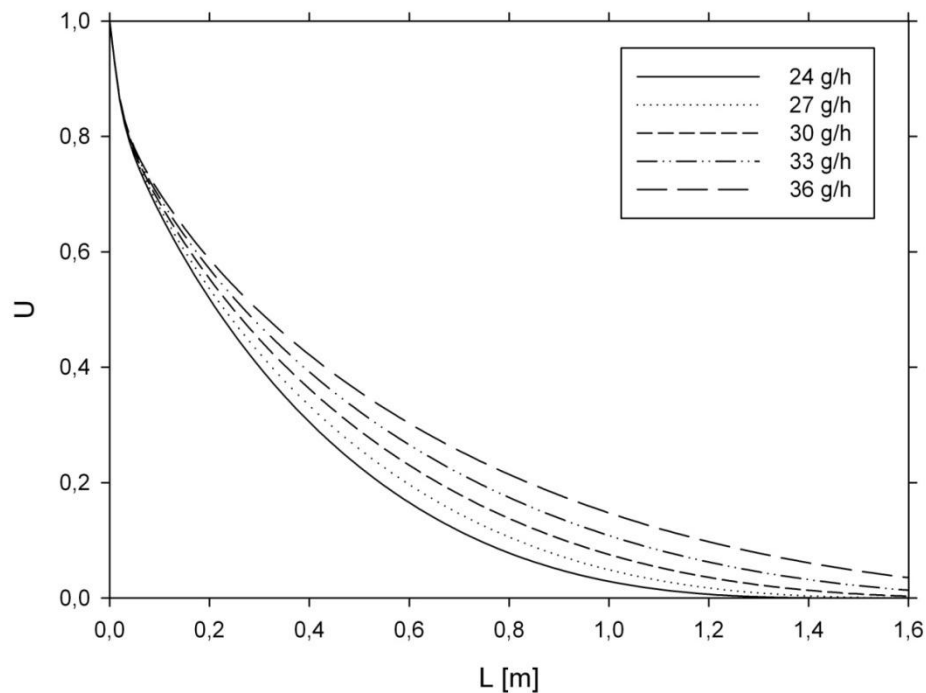


Figura 5.10 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para variação da taxa de alimentação de carvão para a temperatura de 1723K no sistema,  $\alpha=1/3$ .

Observa-se na Figura 5.10 que com o aumento da quantidade de carvão há um aumento no consumo do oxigênio. Este resultado é esperado, uma vez que o consumo de oxigênio é proporcional a variação da taxa de alimentação do carvão. É interessante notar que um aumento de apenas 3 g/h, do valor nominal, foi capaz de consumir uma quantidade significativamente maior de  $O_2$  e com isso diminuir a taxa de reação ao ponto que o carvão não foi totalmente convertido no fim do DTF. Pode-se dizer que a quantidade de oxigênio adotada, da Tabela 5.1, é específica para a alimentação de 30 g/h de carvão.

#### 5.2.4 Variação da temperatura de operação do DTF

A variação da temperatura de operação do DTF influencia diretamente as taxas de reação, sendo que a melhor visualização dessa variação é através da fração não queimada  $U$ . As simulações foram feitas com temperatura de operação de 1000 K até 1700 K com incrementos de 100 K. As condições de operação do DTF foram as apresentadas na Tabela 5.1, com concentração de  $O_2$  de 8,14 %, partícula com diâmetro médio de 52,2  $\mu\text{m}$  e  $\alpha=1/3$ .

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função da temperatura de operação do DTF é apresentado na Figura 5.11.

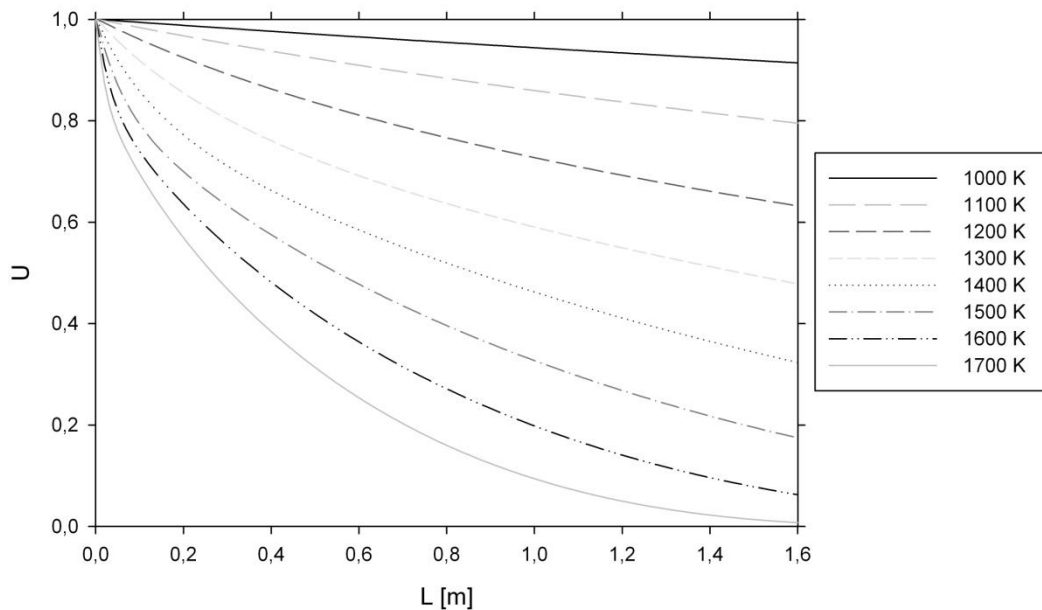


Figura 5.11 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para a variação da temperatura de operação do DTF,  $\alpha=1/3$ .

Verifica-se na Figura 5.11 que o aumento da temperatura de operação do DTF resulta em uma conversão maior do carvão. Este comportamento é esperado, uma vez que as taxas de reações são dependentes da temperatura. É importante verificar que devido as características desse tipo de carvão, antracito, as curvas de fração não queimada  $U$  são bem diferenciáveis, o que facilita a diferenciação dos dados experimentais e conseqüentemente a obtenção dos parâmetros cinéticos.

A partir da variação da temperatura, foi investigada a relação entre a resistência cinética,  $R'_{cin}$ , e a resistência de difusão,  $R'_{dif}$ , para cada temperatura, no intuito a descobrir qual é o fenômeno que controla a combustão. A razão entre  $R'_{cin}$  e  $R'_{dif}$  é apresentada na Figura 5.12.

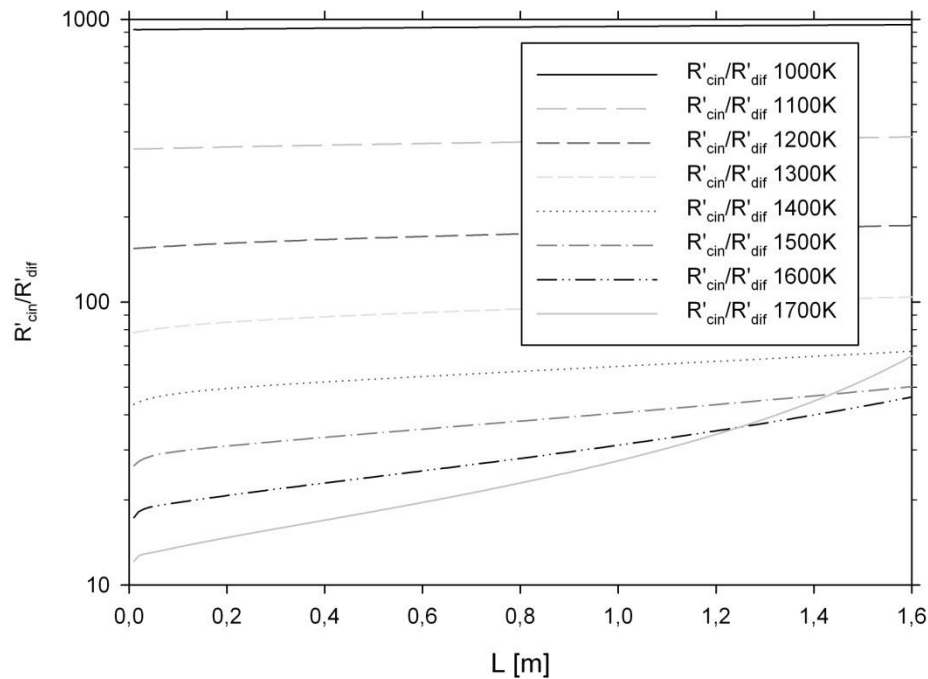


Figura 5.12 – Comportamento da razão entre as resistências cinética e difusiva para várias temperaturas,  $\alpha=1/3$ .

Verifica-se na Figura 5.12 que a razão entre as resistências permanece constante ao longo do reator para quase todas as temperaturas de operação. Para as temperaturas de 1000, 1100 e 1200 K é possível notar que a resistência cinética é a que controla o processo, visto que a razão entre as resistências é grande. Nestes casos, o oxigênio é difundido mais rápido que consumido pela reação química. Para todos os casos as resistências de difusão de  $O_2$  permanecem com a mesma ordem de grandeza e o que é afetado com a temperatura é a resistência cinética da reação química, como pode ser visto para as temperaturas de 1500 a 1700 K em que a razão entre as resistências aumenta. Para as temperaturas superiores a 1400 K as duas resistências comandam o processo de queima, pois a razão entre elas permanece abaixo de 100.

### 5.2.5 Variação do diâmetro da partícula

Outro parâmetro estudado é o diâmetro da partícula. A análise do comportamento da fração não queimada de carvão  $U$  foi realizada também em função da variação do diâmetro das partículas. O diâmetro de partícula nominal adotado foi de 50  $\mu\text{m}$  e a partir deste valor foi

tanto reduzido quanto aumentado em 10 e 20 %. A taxa de alimentação foi mantida em 30 g/h. As condições de operação do DTF foram apresentadas na Tabela 5.1, para uma temperatura de 1723 K, com concentração de  $O_2$  de 8,14 % e  $\alpha=1/3$ .

O comportamento da fração não queimada  $U$  em função da variação do diâmetro de partícula é apresentado na Figura 5.13.

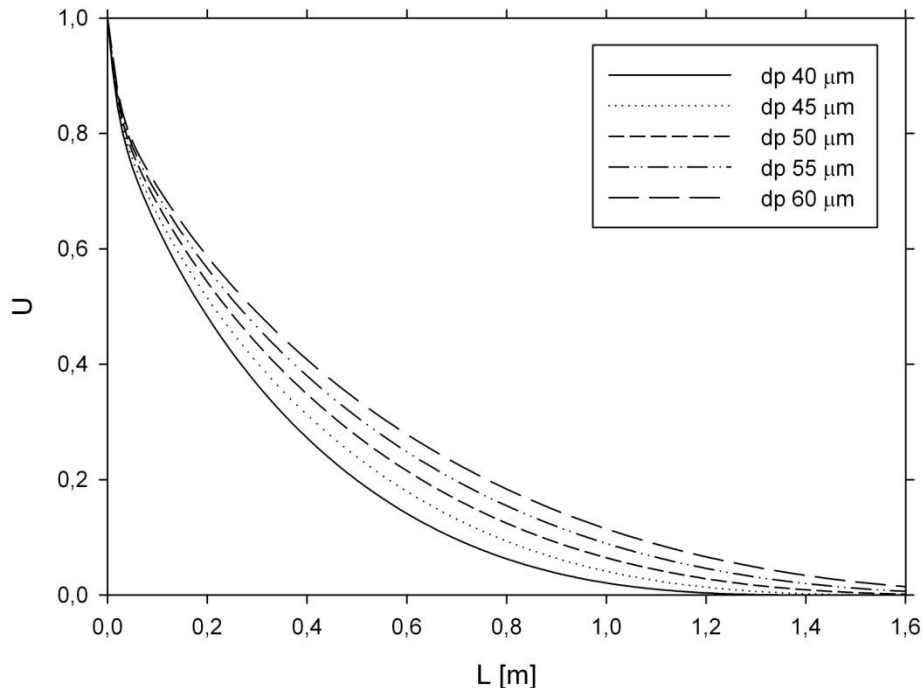


Figura 5.13 – Comportamento da fração não queimada  $U$  para a variação do diâmetro de partícula, com uma temperatura de operação de 1723 K do DTF,  $\alpha=1/3$ .

A Figura 5.13 mostra a relação que o diâmetro tem com a fração não queimada  $U$  e essa relação é diretamente proporcional a taxa de conversão do carbono fixo. Por ser mantida a taxa de alimentação de carvão, a quantidade de carvão é a mesma, mas o diâmetro é que se altera, e em consequência a taxa de reação é alterada. Conforme diminui o diâmetro, a taxa de conversão aumenta, isto é, a inclinação da curva  $U$  fica mais acentuada.

Para investigar a sensibilidade do sistema a diâmetros maiores que 100  $\mu m$ , foi variado o diâmetro das partículas de 100 até 500  $\mu m$ , em passos de 100  $\mu m$ . O comportamento da fração não queimada  $U$  em função da variação do diâmetro de partícula da ordem de 100  $\mu m$  é apresentado na Figura 5.14.

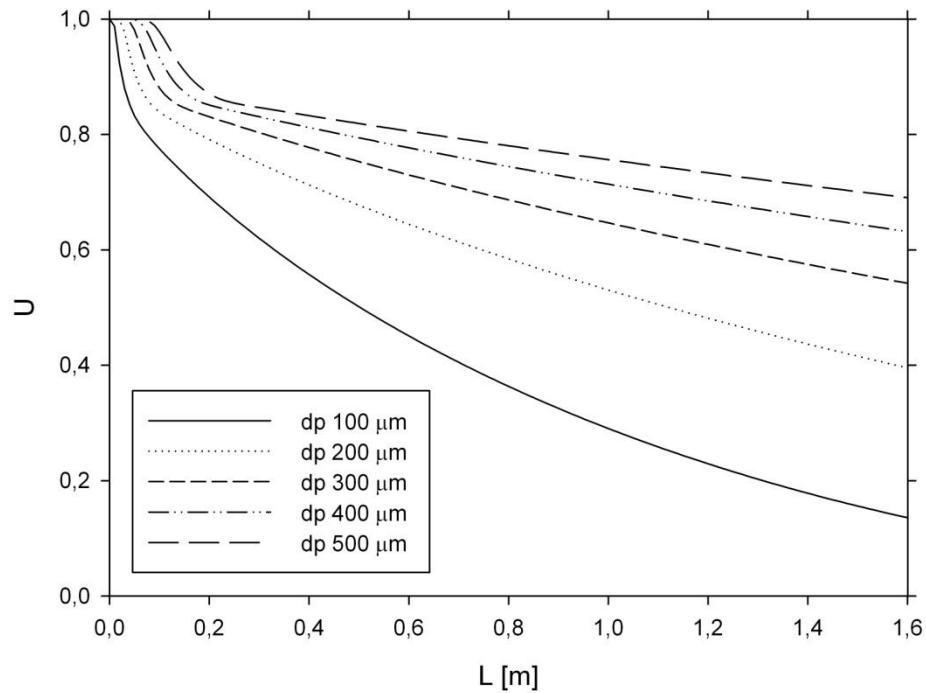


Figura 5.14 - Comportamento da fração não queimada  $U$  para maiores diâmetros de partículas, com uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e  $\alpha=1/3$ .

A Figura 5.14 mostra a influência do diâmetro da partícula na fração não queimada  $U$ . Conforme a partícula é aumentada de tamanho a dificuldade de conversão aumenta. A intensa taxa de conversão na entrada do reator é explicada pelo processo de devolatilização e queima dos gases voláteis, fenômeno de intensa perda de massa da partícula. E a taxa de combustão do carbono é mais lenta, resultando em curvas de  $U$  menos inclinadas após a devolatilização.

A influência do tamanho da partícula na temperatura da partícula pode ser vista na Figura 5.15



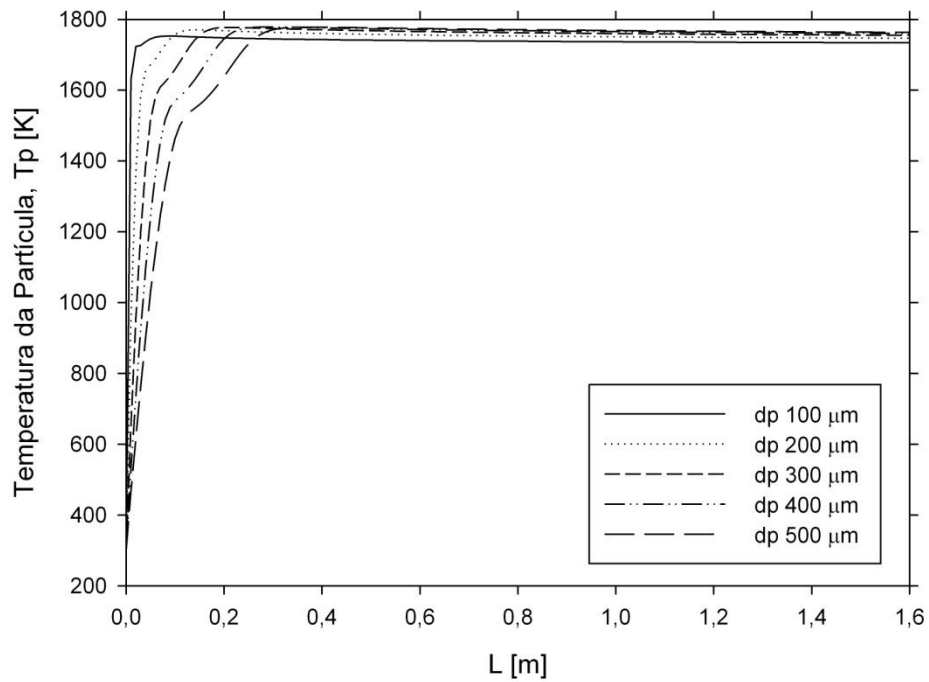


Figura 5.15 – Variação da temperatura das partículas,  $T_P$ , para diferentes diâmetros de partículas, ao longo do reator; para uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e  $\alpha=1/3$ .

A Figura 5.15 mostra que o aquecimento das partículas é diferente para cada tamanho de partícula. Isso resulta em taxas de devolatilização diferentes e taxas de oxidação de  $O_2$  diferentes. Conseqüentemente o calor liberado pela oxidação do  $O_2$  na superfície da partícula é alterado e portanto a temperatura da partícula enquanto há carbono a ser queimado é diferente.

A influência do tamanho da partícula nas resistências cinética e de difusão pode ser vista na Figura 5.16.

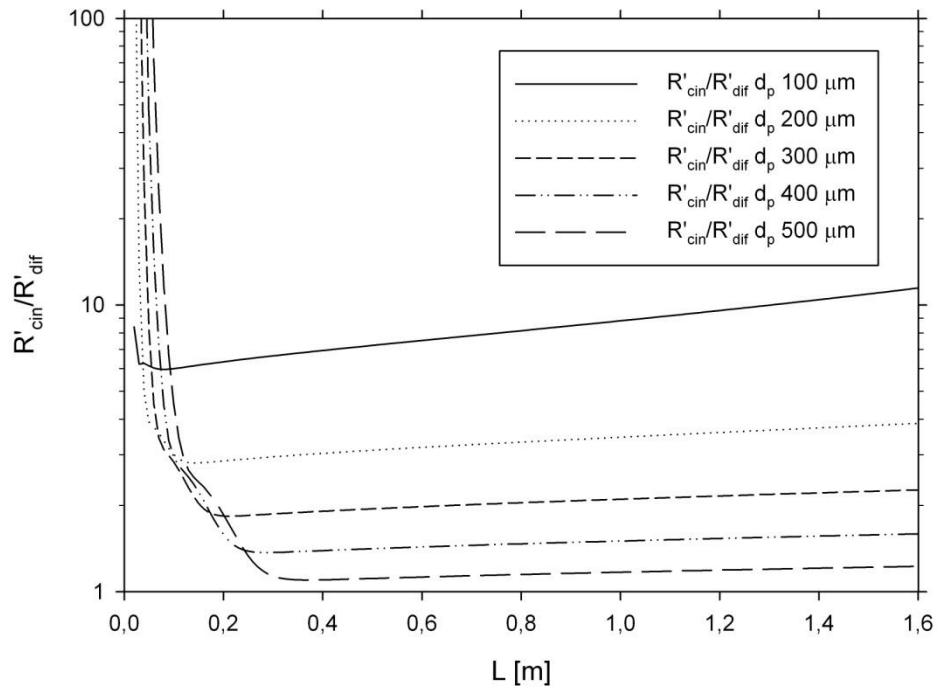


Figura 5.16 – Comportamento da razão entre a resistência cinética e difusiva para diferentes diâmetros de partículas, ao longo do reator; para uma temperatura de operação de 1723 K do DTF e  $\alpha=1/3$ .

Nota-se que no momento do aquecimento das partículas, posição inicial do reator, a resistência cinética é muito elevada para todas as partículas e, conforme a partícula eleva sua temperatura, a resistência cinética diminui de valor, ficando comparável ao valor da resistência de difusão. Em nenhum ponto a resistência de difusão é maior que a cinética. Assim, para esses tamanhos de partícula o regime é controlado pelos dois fenômenos, o de difusão de  $O_2$  e o de oxidação do mesmo pelo carbono na superfície da partícula.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo numérico unidimensional de um forno de queda livre (DTF) a partir da literatura. Os resultados foram comparados com um modelo de referência de Ballester e Jimenez, 2005, e com dados experimentais e, após um estudo de sensibilidade foi realizado para entender o comportamento do DTF e da queima de carvão frente a mudanças de alguns parâmetros do sistema.

O modelo desenvolvido neste trabalho apresentou as mesmas tendências de evolução da fração não queimada  $U$  para três modelos de redução do tamanho da partícula. Foi usado um  $\alpha$  igual a 0,33, que considera que as reações atinjam somente o diâmetro da partícula, para uma população de partículas de diâmetro de 52,2  $\mu\text{m}$  e os parâmetros cinéticos obtidos pela referência. A partir desses parâmetros, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os valores encontrados pelo modelo de referência e também dos valores experimentais.

A análise de sensibilidade mostrou a versatilidade do modelo e conseqüentemente do experimento. A partir da variação da concentração de  $\text{O}_2$ , da temperatura de operação e das vazões de entrada pode-se obter uma gama de resultados. O uso do modelo aqui apresentado concomitante com resultados experimentais resulta em um estudo aprofundado dos parâmetros cinéticos de combustão de carvão.

A programação de um modelo numérico para simular a combustão de carvão em um DTF permitiu um melhor entendimento de cada etapa desse fenômeno complexo. Além disso, esse tipo de ferramenta tem uma maior versatilidade e capacidade de explorar os modelos de combustão que softwares comerciais.

Com a experiência adquirida neste trabalho é possível sugerir próximos passos para a continuação do estudo: acrescentar uma distribuição de tamanho de partículas, acrescentar um modelo de velocidade relativa das partículas em relação ao escoamento, comparar outros modelos de queima de carvão e construir o DTF com base no conhecimento aqui relatado.

## REFERÊNCIAS

Alvarez, L.; Gharebaghi, M.; Pourkashanian, M.; Williams, A.; Riaza, J.; Pevida, C.; Pis, J.J.; Rubiera, F.; CFD modelling of oxy-coal combustion in an entrained flow reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1489-1497, Aug 2011.

Ballester, J.; Jimenez, S.; Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests. **Combustion and Flame**, v. 142, n. 3, p. 210-222, 2005.

Basu, P.; **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. CRC Press, 2006.

Beck, N. C.; Hayhurst, A. N.; The early stages of the combustion of pulverized coal at high-temperatures .1. The kinetics of devolatilization. **Combustion and Flame**, v. 79, n. 1, p. 47-74, Jan 1990.

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.; **Transport phenomena**. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

BP - British Petroleum; **Statistical Review of World Energy June 2012**; [bp.com/statisticalreview](http://bp.com/statisticalreview); Acessado em: junho de 2012.

BTU Cottbus - Relatório de Análise de Amostra de Carvão Brasileiro da Camada Bonito, 2010

Card, J. B. A.; Jones, A. R.; A drop tube furnace study of coal combustion and unburned carbon content using optical techniques. **Combustion and Flame**, v. 101, n. 4, p. 539-547, Jun 1995.

CGEE 2012, 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, encomendado pelo MCTI ao CGEE; Janeiro de 2012

Chen, L.; Yong, S. Z.; Ghoniem, A. F.; Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 156-214, Abril 2012.

Cloke, M.; Lester, E.; Thompson, A. W.; Combustion characteristics of coals using a drop-tube furnace. **Fuel**, v. 81, n. 6, p. 727-735, Apr 2002.

Coelho, P.; Costa, M.; **Combustão**. 1ed. Portugal: Edições Orion, 2007.

Department of Energy Plant Technology of Bochum University, Germany; <http://www.leat.ruhr-uni-bochum.de/index.php?do=Forschung/fallrohr.htm&lang=englisch>  
Acesso em maio de 2012.

Desilets, M.; Proulx, P.; Soucy, G.; Modeling of multicomponent diffusion in high temperature flows. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 18, p. 4273-4278, Nov-Dec 1997.

Energy & Environmental Research Center of the University of North Dakota, (<http://www.undeerc.org/equipment/combustiondroptube.aspx>), Acesso em Maio 2012.

EPE 2011, Brazilian Energy Balance 2011 Year 2010, Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro: EPE, 2011

Glassman, I.; Yetter, R. A. **Combustion**. Fourth Edition. Massachusetts: Academic Press, 2008.

Haas, J.; Tamura, M.; Weber, R. Characterisation of coal blends for pulverised fuel combustion. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1317-1323, Jul 2001.

IEA -International Energy Agency; <http://www.iea.org/>; Acesso em Maio de 2012.

Jimenez, S; Comunicação pessoal em Novembro 2011.

Le Manquais, K.; Snape, C.; McRobbie, I.; Barker, J.; Pellegrini, V.; Comparison of the Combustion Reactivity of TGA and Drop Tube Furnace Chars from a Bituminous Coal; **Energy Fuels**, v.23, p.4269–4277, 2009.

Lu, L.; Sahajwalla, V.; Harris, D.; Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace; **Energy & Fuels**, v. 14, p.869-876, 2000.

Machado, A. S. ; Pohlmann, J. G. ; Osorio, E. ; Vilela, A. C. F.; Comparação da estrutura e reatividade de chars obtidos em forno DTF e simulador da zona de combustão do alto-forno; III Congresso Brasileiro de Carvão, 2011, Gramado - RS. Anais do III Congresso Brasileiro de Carvão, 2011. p. 1-16.

Maliska, C. R.; **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**; LTC, Rio de Janeiro, 1995.

Milenkova, K. S.; Borrego, A.G.; Alvarez, D.; Xiberta, J.; Menendez, R.; Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverised fuel combustion conditions. **Fuel**, v. 82, n. 15-17, p. 1883-1891, Oct-Dec 2003.

Osório, E.; Gomes, M. L. I.; Vilela, A. C. F.; Kalkreuth, W.; Borrego, A. G.; Alvarez, D.; Evaluation of combustion and properties of south brazilian coal and high rank coals for use in PCI; **2nd International Meeting on Ironmaking**, Vitória, ES, 12/09 a 15/09/2004

Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P.; **The Properties of Gases and Liquids**. McGRAW-HILL, 2001.

Saxena, S. C.; Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 16, n. 1, p. 55-94, 1990.

Silva Filho, C. G.; Milioli, F. E.; A Thermogravimetric Analysis Of The Combustion of a Brazilian Mineral Coal; **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 1, 98-103, 2008

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.

Souza-Santos, M. L.; **Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operation**. New York, NY, USA: Marcel Dekker Inc. 2004.

Tomeczek, J.; Palugniok, H.; Specific heat capacity and enthalpy of coal pyrolysis at elevated temperatures. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1089-1093, Jul 1996.

Turns, S. R.; **An introduction to combustion : concepts and applications**. McGraw-Hill, 2000.

Ulloa, C; Borrego, A. G.; Helle, S.; Gordon, A.L.; Garcia, X.; Char characterization and DTF assays as tools to predict burnout of coal blends in power plants; **Fuel**, v.84, p.247–257, 2005.

Williams, A.; Pourkashanian, M.; Jones, J. M.; The combustion of coal and some other solid fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 28, p. 2141-2162, 2000.

Williams, A.; Backreedy, R.; Habib, R.; Jones, J.M.; Pourkashanian, M.; Modelling coal combustion: the current position. **Fuel**, v. 81, n. 5, p. 605-618, Mar 2002.

Yu, Y.; Xu, M.; Yao, H.; Yu, D.; Qiao, Y.; Sui, J.; Liu, X.; Cao, Q.; Char characteristics and particulate matter formation during Chinese bituminous coal combustion; **Proceedings of the Combustion Institute** 31, p.1947–1954, 2007a.

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

Zhang, L.; Binner, E.; Qiao, Y.; Liet, C. Z.; In situ diagnostics of Victorian brown coal combustion in O-2/N-2 and O-2/CO2 mixtures in drop-tube furnace. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2703-2712, Oct 2010.