



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS

**Estudo Teórico dos Efeitos da Pressão e das Reações na Fase
Gasosa na Queima de Combustíveis Sólidos Pulverizados**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

São Paulo
1997

OK

CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS

**Estudo Teórico dos Efeitos da Pressão e das Reações na Fase
Gasosa na Queima de Combustíveis Sólidos Pulverizados**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

São Paulo
1997

DEDALUS - Acervo - EPMN



31600010381

CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS

**Estudo Teórico dos Efeitos da Pressão e das Reações na Fase
Gasosa na Queima de Combustíveis Sólidos Pulverizados**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
João Andrade de Carvalho Júnior

À minha mãe

Agradecimentos

Agradecimentos especiais vão ao meus dois orientadores. Ao Dr. João Andrade pelo apoio e confiança depositados em mim na sugestão de realização do doutorado nos moldes sanduíche e principalmente pela orientação no trabalho final de dissertação. A Dr. Jaakko Saastamoinen, pesquisador do VTT Energy, pela sugestão do tema do trabalho e pelo valioso auxílio prestado no desenvolvimento do modelo numérico.

Não poderia deixar de mencionar minha gratidão a todos os funcionários do VTT Energy que de alguma forma contribuíram para que minha estadia no laboratório fosse agradável e proveitosa.

Reconhecimentos calorosos seguem para os amigos que, nos raros momentos em que eu não estava trabalhando, desfrutava da companhia deles, quer jogando futebol pelo FC Pika Boys ou no Jazz Bar saboreando uma “loira gelada”. Dentre tantos, destaco o grande amigo Tuomas Pesonen e respectiva família por acolherem-me em épocas cuja distância dos entes queridos mais nos afetam. Ao amigo Veli-Pekka pelos churrascos realizados em que juntos relembávamos o Brasil.

Também gostaria de agradecer ao amigos aqui do LCP/INPE pela ajuda prestada em infinitas formas, especialmente, Marco Aurélio, Cláudio Bressan e Ignês.

Os meus mais profundos sentimentos de gratidão são direcionados para a família Maia Araújo e Pedro Lacava por me acolherem como irmão, filho e amigo em todos os instantes do desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer aos meus familiares por acreditarem que eu aqui chegaria.

Sumário

Resumo

Abstract

1	Introdução	1
	1.1 Motivação para a Tese.....	1
	1.2 Estado da Arte	4
	1.3 Organização da Tese.....	7
2	Formulação Matemática	9
	2.1 Introdução ao Problema Físico.....	9
	2.2 Hipóteses do Modelo.....	11
	2.2.1 Equações da Fase Sólida.....	15
	2.2.2 Equações da Fase Gasosa.....	19
	2.3 Modelagem Computacional.....	23
	2.3.1 Algoritmo de Solução	25
	2.3.2 Validação do Modelo.....	33
3	Química da Combustão	38
	3.1 Reações da Fase Gasosa	38
	3.2 Reações da Fase Sólida	43
	3.3 Características do Modelo	50
	3.3.1 Resultados do Modelo.....	51
	3.3.2 Comentários	59

4	Previsões do Modelo	61
	4.1 Estudo Paramétrico do Modelo	61
	4.1.1 Influência do Tamanho da Partícula	65
	4.1.2 Influência da Concentração do Oxigênio	80
	4.1.3 Influência da Temperatura do Gás	84
	4.1.4 Influência das Constantes de Cinética da Pirólise	89
	4.1.5 Influência do Calor de Combustão dos Voláteis	95
	4.2 Ignição de Carvão	100
5	Queima Pressurizada de Carvão	110
	5.1 Introdução	110
	5.2 Reator Pressurizado de Alimentação por Arrasto (PEF)	115
	5.3 Investigação Teórica de Diferentes Combustíveis	120
	5.3.1 Carvão Betuminoso	122
	5.3.2 Carvão Antracito	148
	5.3.3 Coque	160
	5.4 Conclusões	166
6	Conclusões e Recomendações	168
	6.1 Conclusões	168
	6.2 Recomendações para Trabalhos Futuros	171

Lista de Símbolos

A	área externa superficial (m^2)
a_i	coeficiente
b	coeficiente para fonte ou sorvedouro
C_i	concentração da espécie i (kmol m^{-3})
c_g	calor específico do gás ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
c_p	calor específico da partícula ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d	diâmetro da partícula (m)
D_i	fluxo difusivo (kg s^{-1})
Da	número de Damköler
D_{ij}	difusividade binária da espécie i na espécie j ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{km}	difusividade binária da espécie k na mistura ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E	energia de ativação (J kmol^{-1})
F_i	fluxo convectivo (kg s^{-1})
GR	número total de reações homogêneas
h	coeficiente de transmissão de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
h_c	poder calorífico do carbono (J kg^{-1})
h_f°	entalpia de formação (J kg^{-1})
h_v	calor de pirólise, endotérmico (J kg^{-1})
h_{v1}	poder calorífico do volátil 1 (J kg^{-1})
h_{v2}	poder calorífico do volátil 2 (J kg^{-1})

K	constante de Boltzmann ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
k	taxa da pirólise (s^{-1})
k_R	taxa da reação homogênea ($\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
k_r	taxa da reação heterogênea
m	verdadeira ordem da reação
m_p	massa da partícula
\dot{m}''	fluxo mássico por unidade de área ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
n	ordem da reação
NS	número de espécies
p	pressão (MPa)
Pe	número de Peclet
\dot{Q}	taxa de transferência de calor líquida (J s^{-1})
\dot{Q}_G	taxa de geração de calor (J s^{-1})
\dot{Q}_L	taxa de perda de calor (J s^{-1})
r	coordenada espacial, distância do centro da partícula (m)
R_p	resíduo (kg s^{-1}), equação 2.37
R_p^*	resíduo adimensionalizado
R_u	constante universal dos gases ($8314 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S	fonte volumétrica
Sh	número de Sherwood
SR	número total de reações heterogêneas
\dot{s}''	reatividade superficial ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
\dot{s}	taxa de queima do coque (carbono) (kg s^{-1})

t	tempo (s)
T^*	$\frac{T}{\bar{\varepsilon}/K}$, temperatura adimensional
T	temperatura (K)
u	velocidade (m s^{-1})
V	volátil ou volume
W	peso molecular (kg kmol^{-1})
\dot{w}'''	taxa de reação ($\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}$)
Y	fração mássica

Símbolos Gregos

α	fração de voláteis
Γ	coeficiente de transporte geral
δ	distância (m)
ε	emissividade da partícula
$\bar{\varepsilon}$	energia característica de interação entre moléculas ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$)
φ	variável
λ	condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
μ	viscosidade dinâmica ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ν	razão estequiométrica combustível-oxidante
Θ	equação 2.21
ρ	densidade (kg m^{-3})
ρ_v	parte do carvão a ser degradada (kg m^{-3})
σ	constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)

σ_c	comprimento característico para viscosidade ou condutividade (Å)
σ_{ij}	comprimento característico para difusividade (Å)
Ω_v	integral de colisão para viscosidade
Ω_D	integral de colisão para a difusividade
ψ	equação 3.4
ζ	fator de área da partícula

Índices

1	volátil 1
2	volátil 2
a	constante
b	queima ou constante
c	produtos da dessorção
f	chama
g	gás
G	geração
L	perda
max	máximo
nb	vizinho
N	ponto posterior ao ponto P na malha
P	ponto P
p	partícula
s	superfície

S ponto anterior ao ponto P na malha

v voláteis

w parede

Resumo

Este trabalho desenvolve um estudo teórico da queima de partículas sólidas em ambientes atmosféricos e pressurizados. Para proceder a análise, as equações de conservação que governam o fenômeno foram discretizadas e um modelo numérico foi desenvolvido para a integração das equações algébricas derivadas. As hipóteses simplificadoras necessárias para tornar o problema matematicamente tratável foram mínimas se comparadas com aquelas adotadas em modelos do tipo filme simples ou filme duplo. A oxidação dos voláteis é efetuada por um mecanismo a duplo passo.

Com auxílio do modelo, efetua-se inicialmente um estudo paramétrico da queima de combustível sólido pulverizado. Neste estudo, a pressão do gás foi fixada em nível atmosférico, exceto na análise do fenômeno da ignição. Ficou evidente a existência de diferentes regimes de queima na medida em que as condições de contorno e os parâmetros experimentais, necessários aos cálculos, foram alterados. De grande importância foi a determinação de taxas de queima máximas para um dado tamanho de partícula sendo oxidada num dado ambiente.

Finalmente, o modelo foi empregado no estudo da queima pressurizada de combustíveis sólidos. Ficou bastante evidenciada a grande influência da pressão, via reações na fase gasosa, na taxa de queima de combustível pouco reativo, tais como antracito e coque. Como para o caso da queima atmosférica, ficou clara a existência de uma taxa de queima máxima em função da pressão total do gás para uma dada temperatura de queima e composição deste.

Abstract

This work presents a theoretical study on the combustion of solid fuels under atmospheric and pressurized conditions. To proceed the analysis, the governing equations undergo a discretization process and a numerical model was written to integrate the derived set of algebraic equations. The model was developed under minor simplifications comparing to those evoked by simplified models (one-film and two-film). A two step-reaction mechanism was adopted for the oxidation of volatiles species. The model is then applied in a parametric study on pulverized coal combustion. In this particular analysis, the gas pressure is held at atmospheric level, exception for the investigation on particle ignition. Different regimes of burning may be reached when the boundary conditions as well as the experimental parameters, necessary to the calculations, were varied. Of great importance was the determination of a maximum burning rate achieved for a given particle when submitted to an oxidizer environment. Finally, the model was employed on the study of pressurized pulverized solid fuel combustion. It was evident the great influence of pressure, via gas phase reactions, on the burning of less reactive fuels, such as anthracite and char. The predictions show the existence of a maximum burning rate as a function of total gas pressure for a given gas temperature and composition.

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta, inicialmente, a motivação que conduziu à escolha do assunto a ser analisado neste trabalho. O estado da arte na modelagem da queima de combustíveis sólidos pulverizados (partícula isolada) é apresentado na seção seguinte. O capítulo é finalizado apresentando-se a organização geral da tese.

1.1 Motivação para a Tese

“There are not many advantages of being old. One, for those of us in the technical area, is a greater awareness that many of the problems we face have been faced before, and an opportunity to watch the growth in sophistication of the way we face them and the tools available to us to solve them” (Hottel, 1989, p.3).

Espera-se que o carvão mineral tenha um papel importante durante as próximas décadas como ponte entre a diminuição dos suprimentos atuais de petróleo e as fontes de energia emergentes do século 21, tais como fusão nuclear e energia solar (Beér, 1989). Carvão mineral é o combustível mais abundante no mundo. Nos níveis de produção equivalentes ao ano de 1988, as reservas recuperáveis durariam cerca de 200 anos (Hobbs, 1993). A queima direta de carvão, no modo pulverizado, é atualmente o processo mais importante na conversão deste combustível e ainda será por muitas décadas. Obrigações ambientais exigem constantes melhoras na eficiência dos processos

envolvidos no sentido de se reduzir a emissão de poluentes e aumentar o grau de utilização da energia do combustível. Entre muitas possibilidades, a queima de carvão pulverizado em ambientes pulverizados pode oferecer o potencial para se atingir as necessidades futuras de produção de energia.

Não somente carvão é uma promessa como combustível nestas aplicações. Particularmente no Brasil, biomassa de diferentes fontes, como da agricultura e de resíduos florestais, é um combustível conveniente para combustão pressurizada (Castro et al., 1989). Queima direta de madeira pulverizada em turbinas a gás, está sob investigação em Red Boiling Springs, Tennessee/USA, desde 1981 (Hamrich, 1984). A conversão de biomassa em energia é um conceito proposto como meio de redução do aquecimento global. Num dado período de tempo, a quantidade líquida de CO₂ liberada após a queima de biomassa é zero, uma vez que para a produção da mesma quantidade de combustível queimado o CO₂ liberado na atmosfera é capturado, por fotossíntese, na etapa de crescimento da biomassa,.

No Brasil, cerca de 90% da energia elétrica é produzida em hidroelétricas. A construção de novas barragens sofre preocupações ambientais e principalmente disponibilidade de capital. Zylbersztajn e Coelho (1992) avaliaram economicamente a utilização de bagaço de cana como um rejeito na produção de eletricidade. Eles demonstraram que a gaseificação de bagaço conduz a valores negativos na questão do CAC (“cost of carbon avoided”) comparado com os processo usuais de queima de combustível fóssil, fato este que justificaria a utilização deste combustível na produção de eletricidade. Se, por outro lado, o bagaço é queimado diretamente em combustores pressurizados, evitando a etapa de pré-conversão (gaseificação) que consome energia, a eficiência do sistema se aproximaria daquela de ciclo combinado queimando óleo. Deste modo, a competitividade deste combustível aumentaria substancialmente e qualquer esforço no

sentido de se viabilizar esta técnica de queima é de capital importância. A queima de combustível sólido pulverizado (turfa, carvão, madeira) em ambientes pressurizados é uma alternativa técnica que possivelmente elevaria a eficiência na produção elétrica para patamares da ordem de 50%.

Este trabalho foi desenvolvido, na maior parte do tempo, no “Technical Research Centre of Finland” (VTT Energy) no período de agosto de 1993 até janeiro de 1996. O VTT Energy possui um reator pressurizado do tipo alimentação por arrasto (“entrained flow”) que pode simular as condições de queima pulverizada, combustão em câmaras de turbinas e na câmara livre de caldeiras a leito fluidizado. A investigação teórica da reatividade de combustíveis sólidos tem sido feita por muitos anos através de modelos simplificados. Os fenômenos da fase gasosa, principalmente, são tratados com um número relativamente alto de hipóteses simplificadoras. A pesquisa iniciou-se com a implementação de um modelo completamente novo no qual se procurou reduzir ao mínimo necessário as hipóteses simplificadoras dos processos que ocorrem na camada limite de uma partícula sólida em combustão. O modelo foi finalizado em agosto de 1996. Desde então, centenas de simulações foram feitas e os resultados obtidos com as devidas discussões podem ser vistos no decorrer deste trabalho.

Na seção seguinte será apresentado o estado da arte no estudo teórico da queima de combustível sólido pulverizado, concentrado principalmente naqueles trabalhos onde carvão era empregado como objeto destas investigações. Na referida discussão, procurou-se dar maior ênfase aos trabalhos em que o estudo teórico conduziu à formulação de modelos numéricos com menor ou maior grau de sofisticação e abrangência. Na fase de revisão bibliográfica, que se estendeu até os últimos meses deste trabalho, identificaram-se trabalhos teóricos que cobriam estudos, quase na totalidade, em situações de queima onde a pressão atmosférica dominava. Não foi

possível a identificação de referências onde a investigação teórica da queima era realizada em ambientes pressurizados. Contudo, informações experimentais da queima de combustível sólido em altas pressões já estão disponíveis.

1.2 Estado da Arte

A maioria das análises teóricas relacionadas com a queima de partículas isoladas de carvão é conduzida por meio de modelos simplificados. O meio mais empregado quando se trata o problema é assumir que a queima combustível gasoso na camada limite da partícula é muito mais rápida do que qualquer outro processo no sistema, de modo muito semelhante ao utilizado no estudo da queima de gotas (Howard e Hessenhigh, 1966; Timothy et al., 1982; Jost, 1984; Gurujan et al. 1988; Saastamoinen et al. 1993). A Figura 1.1 mostra uma representação esquemática do modelo de filme simples/duplo e do modelo detalhado proposto neste trabalho.

As reações na fase gasosa sendo infinitamente rápidas, reduzem a largura da chama a zero. A localização desta chama de largura infinitesimal é obtida por intermédio da razão de estequiometria entre os fluxos de voláteis ou CO e o fluxo de oxidante (O_2). No modelo contínuo, contudo, a largura da chama é dada pela combinação dos processos de difusão e da velocidade das reações globais que modelam a conversão do combustível. É possível, então, a coexistência entre combustível e oxidante. Tais reações homogêneas acontecem apenas quando a mistura se encontra dentro dos limites de flamabilidade e a taxa de progresso da reação é dada pelas concentrações das espécies relevantes e da temperatura local do gás. Nos capítulos seguintes, serão apresentados com mais detalhes estes mecanismos de conversão dos gases combustíveis. Por ora, é importante apenas introduzir-se as características fundamentais que diferenciam os modelos empregados para se estudar o fenômeno da queima de

sólidos. É possível se verificar que, no caso do modelo contínuo, os processos que ocorrem na camada limite são tratados de maneira mais eficiente. No caso do filme duplo, a hipótese de chama de largura infinitesimal define duas regiões distintas de tal forma que um lado da chama não está conectado ao seu equivalente de maneira direta, o que acarreta em perda de qualidade do estudo.

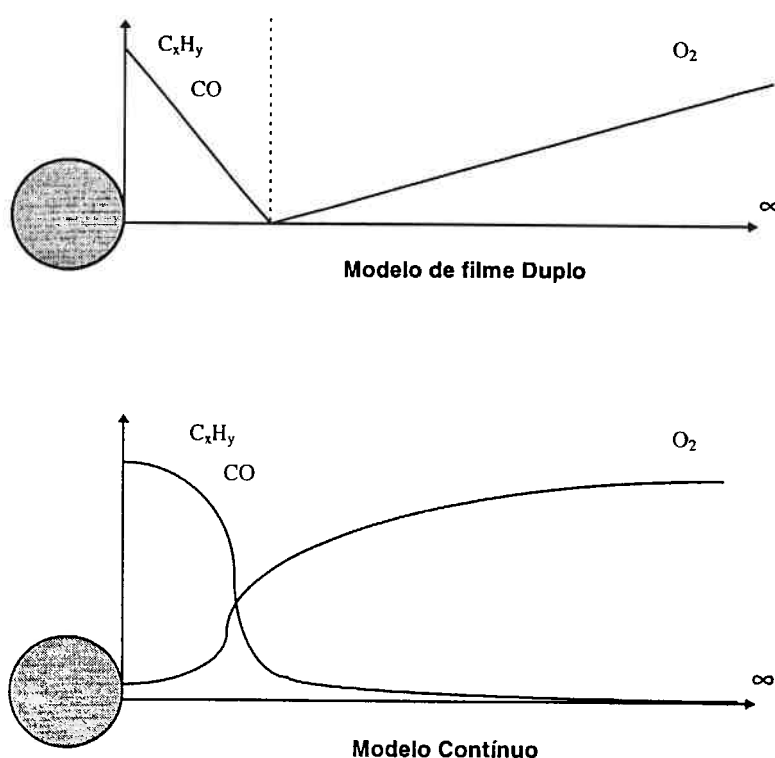


Figure 1.1: Representação esquemática do modelo de filme duplo e do modelo contínuo proposto neste trabalho.

Modelos detalhados vem sendo empregados desde 1980 quando Shadman e Cavendish (1980) estudaram a queima de partículas de carvão permitindo que as reações na fase gasosa fossem distribuídas na camada limite da partícula. Contudo, as taxas de oxidação dos hidrocarbonetos foram todas agrupadas no mecanismo de conversão do CO. Musarra et al. (1986) apresentaram um modelo detalhado para analisar os processos de transferência de calor e massa na camada limite de uma partícula em volatilização. O modelo era bi-dimensional, mas apenas números de Reynolds correspondentes a

regimes de fluxo de baixíssimo número de Reynolds (“creeping flow”) puderam ser tratados. Ele mostraram que simulações unidimensionais não diferenciaram muito daquelas conduzidas bi-dimensionalmente para baixos números de Reynolds. O modelo, contudo, foi desenvolvido com simplificações no que se refere às propriedades de transporte da camada limite e a partícula foi tratada como tendo temperatura uniforme. Para a conversão de voláteis foi adotado um mecanismo de duplo passo que será descrito com mais detalhes no Capítulo 3. Mais tarde, Aslanian et al. (1989) apresentaram um modelo que lidava com processos de transferência de massa na camada limite acoplados com a cinética de volatilização, combustão de voláteis e oxidações na superfície da partícula. Os mecanismos das reações adotado por eles, contudo, superestimavam a temperatura da chama na fase gasosa. Temperaturas da ordem de 3500 K foram encontrados em queimas com o gás oxidante a 1773 K. Este nível de temperatura não é muito provável devido a efeitos de dissociação das moléculas mais estáveis. Todos os modelos citados acima não apresentaram investigação dos processos que ocorrem na camada limite de partículas de carvão sofrendo degradação térmica em pressões que não fossem atmosféricas. O modelo detalhado desenvolvido neste trabalho é novo, em muitos aspectos. Partículas de qualquer tamanho podem ser analisadas com a mesma confiança, embora a hipótese de baixo número de Reynolds restrinja o tamanho da partícula, no caso, para diâmetros não maiores que 300 μm . Este tamanho é também limitado por considerações práticas. Em queima pulverizada, o tamanho das partículas está restrito à faixa 15-300 μm . Gases combustíveis produzidos por degradação térmica são tratados como uma mistura de hidrocarbonetos leves e pesados, CO, CO₂ e H₂O. Embora este sistema possa ser facilmente estendido para solucionar outras espécies, a inclusão de outros componentes, em demasia, pode tornar a solução do sistema inviável por considerações de tempo computacional. A reatividade de partículas em pressões de gás até 15 bar pode ser investigada em diferentes

composições e temperaturas. Esta é a principal contribuição deste trabalho. Para validação do resultados foram empregados dados experimentais publicados recentemente na literatura especializada no assunto.

1.3 Organização da Tese

O Capítulo 2 apresenta a formulação matemática para o processo físico sob investigação. As hipóteses adotadas para se ter a investigação matematicamente tratável são descritas. O conjunto de equações de conservação a ser resolvido e as condições de contorno apropriadas são devidamente apresentadas. Na seqüência, é feita uma descrição do procedimento numérico empregado, junto com as equações de diferenças finitas obtidas. Por último, é realizada a validação do modelo.

A química da queima dos gases combustíveis na camada limite de uma partícula sob volatilização e a combustão do resíduo remanescente (coque) são analisados no Capítulo 3. Os mecanismos de reação dos voláteis (hidrocarbonetos leves e pesados), nas vizinhanças de uma partícula isolada, são apresentados em detalhes com justificativas para a respectivas escolhas. O mecanismo em que o coque remanescente é consumido por reações heterogêneas é também delineado e as reações pertinentes são apresentadas. As características do modelo e algumas comparações com modelos limitados por difusão (simplificados) são também mostradas no Capítulo 3. No Capítulo 4, o modelo proposto é empregado para investigar o comportamento da queima de partícula isolada sob diferentes condições de contorno. Além disto, a queima é analisada quando se varia alguns parâmetros importantes do modelo, tais como as constantes de cinética da pirólise, calor de combustão dos voláteis, entre outros. O fenômeno da ignição, de capital importância nos processos de queima de carvão pulverizado, é investigado extensivamente numa seção apropriada. Exceto para o caso da ignição, toda a

investigação conduzida no Capítulo 4 é feita para pressão em nível atmosférico. O Capítulo 5 analisa os efeitos da pressão na queima de partículas de carvão e coque. No Capítulo 6 são apresentadas uma conclusão geral do trabalho e as recomendações para investigações futuras.

Capítulo 2

Formulação Matemática

Este capítulo trata da formulação matemática do processo físico que é investigado neste trabalho. Uma visão geral do problema é apresentada na Seção 2.1. Na Seção 2.2 as hipóteses adotadas no sentido de tornar o estudo matematicamente tratável são descritas. As seções seguintes apresentam em detalhes o conjunto de equações de conservação e as condições de contorno apropriadas ao problema sob investigação. Em seguida, é feita uma descrição do modelo numérico proposto junto com as equações de diferenças finitas obtidas. O capítulo termina com a apresentação de alguns resultados utilizados na validação inicial do modelo numérico implementado.

2.1 Introdução ao Problema Físico

A queima de carvão pulverizado pertence ao campo das chamas de difusão, em que combustível e oxidante são colocados juntos na zona de reação principalmente através da difusão molecular. Especificadamente, no caso de partículas de carvão isoladas, os processos seguintes são identificados. Primeiramente, a fase condensada é aquecida por condução e radiação imediatamente após a exposição a um ambiente aquecido. O aumento de temperatura promove degradação térmica do carvão (pirólise) com liberação de voláteis no filme de gás que envolve a partícula. No caso de partículas de diâmetro menor que $500 \mu\text{m}$ é muito provável que a ignição destas ocorram de maneira heterogênea. Quando a mistura gasosa, nas vizinhanças da partícula, estiver entre os limites de flamabilidade e com temperatura superior aquela da ignição, dar-se-á início a

reações na fase gasosa que estabelecem uma zona de chama nas proximidades da partícula. O calor gerado por estas reações é transportado parcialmente de volta para a partícula aumentando sua temperatura e, por sua vez, a evolução de voláteis. Neste regime, a partícula é queimada com diminuição de densidade e a diâmetro constante. A chama persistirá enquanto existir material volátil no interior da partícula. O modo de queima então se altera e a combustão do coque procede com reações na superfície, e em alguns casos no interior do mesmo. Partículas de grande tamanho em ambientes com altas temperaturas queimam, usualmente, com decréscimo do diâmetro e a densidade constante. Partículas menores em temperaturas do gás não muito elevadas queimam, de modo geral, com gradiente de concentração de oxigênio no interior do sólido de maneira que as reações ocorrem internamente em uma região mais abrangente nas proximidades da superfície. Um terceiro regime pode ocorrer se a temperatura da partícula é baixa e a difusão dos gases reagentes no interior dos poros tem resistência desprezível. Neste regime de oxidação, não comumente verificado em sistemas pulverizados, a queima procede com diminuição da densidade e a volume constante. Esta apresentação introdutória simplificada dos fenômenos da queima será substancialmente estendida no Capítulo 3. O forte acoplamento entre o transporte transiente de calor e massa, a cinética química homogênea e heterogênea e o processo de degradação térmica do combustível sólido impossibilita a solução analítica do problema. Em adição ao forte acoplamento entre as equações que descrevem os fenômenos, as não-linearidades inerentes também tornam o problema analiticamente não solúvel.

Como alternativa, é proposto neste trabalho um modelo numérico, dinâmico, que possibilite a integração do sistema de equações que governam o problema da queima de sólidos pulverizados.

A seção seguinte apresenta as hipóteses adotadas de maneira a tornar o problema numericamente tratável.

2.2 Hipóteses do Modelo

Modelos de combustão simplificados, isto é, baseados na hipótese de que a difusão dos reagentes limita processo de queima, vem sendo largamente utilizados pela maioria dos pesquisadores. A queima de partícula em pirólise é usualmente analisada por modelos de chama de largura infinitesimal (formulação de Shvab-Zel'dovich), de maneira muito semelhante ao tratamento dado na queima de gotas. Poucos trabalhos na literatura apresentam a investigação da queima de carvão através de modelos numéricos detalhados. Esta maneira de atacar o problema parece ser mais atrativa na medida em que a velocidade e a capacidade de armazenamento dos computadores aumentam constantemente. Ao mesmo tempo, melhores técnicas de integração numérica são desenvolvidas e testadas para a modelagem de sistemas reativos. O modelo aqui apresentado é inovador, em muitos aspectos. O modelo foi desenvolvido para ser utilizado no estudo dos complexos fenômenos interativos encontrados na queima de carvão. Mesmo assim, muitas simplificações precisam ser feitas na análise deste problema. As hipóteses do modelo são as seguintes:

- (1) Simetria esférica: em sistemas reais de queima de carvão pulverizado o tamanho da partícula usualmente está na faixa de 15 até 300 μm . Tais partículas têm número de Reynolds muito pequeno. Conseqüentemente, o sistema pode ser tratado como simétrico e automaticamente reduzido à condição de unidimensional em geometria esférica. Uma maneira mais precisa de se tratar o problema seria assumir fluxo do tipo "creeping" em volta de uma partícula esférica devido a efeitos de esteira observados na vizinhança da partícula em volatilização. Desta forma, seria necessário tratamento bidimensional conforme apontado por Musarra et al. (1986). Embora tendo considerado tais efeitos, as previsões com baixos números de Reynolds mostraram a ocorrência de diferenças insignificantes na temperatura da partícula e

nas taxas de queima quando comparados casos uni e bidimensionais. Para números de Reynolds mais elevados estas diferenças insignificantes não mais ocorreriam. A evolução de voláteis da partícula ocorre de maneira uniforme. Esta simplificação é importante, uma vez que é muito provável o surgimento de jatos de locais específicos da superfície da partícula de carvão devido à sua estrutura interna porosa.

- (2) A transferência de massa no interior de uma partícula de carvão em pirólise é um fenômeno muito complexo. Com relação à reatividade dos voláteis produzidos, dois tipos podem ser definidos, voláteis reativos e não reativos. Voláteis não reativos são moléculas de carbono mais estáveis (baixo peso molecular) que fluem através dos poros para fora da partícula sem que ocorram reações de craqueamento ou de deposição nas paredes internas. Voláteis reativos podem sofrer reações secundárias que produzem compostos mais estáveis e também se depositam de volta nas paredes formando coque. O aumento da pressão ambiente bem como do tamanho da partícula tornam a transferência de massa no interior desta muito mais influente no processo geral de degradação térmica do carvão. Contudo, o tamanho de partícula e a faixa de pressão analisados neste trabalho permitem uma simplificação adicional. Portanto, segue-se que os efeitos da transferência de massa são tidos como de segunda ordem e a conservação da massa total é imediatamente satisfeita. Os voláteis são liberados para fora da partícula imediatamente após se formarem sem nenhum tipo de resistência.
- (3) Gradientes de temperatura no interior de partículas de carvão têm sido identificados e o problema é bem tratado num trabalho de Mohammad et al. (1987). Eles concluíram que ao assumir uma partícula em pirólise como isotérmica, baseado na concordância da temperatura superficial com a do centro, pode levar a sérios erros na estimativa das correspondentes taxas de liberação de voláteis e do total expelido. Portanto, além da dependência da temperatura com o tempo, o modelo tem

que estar apto a calcular gradientes de temperatura no interior da partícula. O calor específico e a condutividade térmica da partícula são também função da temperatura. A transferência de calor para a partícula se dá por intermédio da condução e radiação das paredes do reator, bem como devido às reações na superfície da mesma. A degradação térmica, tomada como reação endotérmica, é também transiente e função da extensão de matéria volátil remanescente no interior da partícula. Uma vez que a partícula não está a temperatura uniforme a taxa de volatilização e o total de gases produzido não são também uniformes. Na medida em que a volatilização progride a densidade da partícula diminui e o diâmetro é conservado. Volatilização e reações heterogêneas podem se sobrepor acarretando simultaneamente decréscimo no diâmetro e na densidade. O inchamento da partícula não é considerado, mas uma correlação experimental poderia ser facilmente incluída no modelo.

- (4) Os voláteis liberados são uma mistura de hidrocarbonetos leves e pesados, CO, CO₂, vapor d'água. A distribuição mássica é função da temperatura local. Esta composição, contudo, é tratada volumetricamente e ajustada para dois níveis de temperatura, apenas. Taxas de produção de voláteis serão discutidas mais tarde no sentido de se estabelecer as bases para a escolha do modelo de pirólise a ser adotado neste trabalho. Para completar as hipóteses referentes à partícula, a oxidação do coque precisa ser analisada. O mecanismo preferencial em que a oxi/gaseificação do coque acontece pode ser caracterizado pela temperatura da partícula. Se a temperatura é baixa, a queima é limitada cineticamente. A concentração do oxidante, nas proximidades da partícula bem como no seu interior, é próxima daquela do reator (ambiente). Este tipo de regime interno de queima preserva o volume da partícula mas decresce substancialmente sua densidade. O aumento da temperatura de oxidação da partícula conduz o sistema para um regime de queima no qual a difusão do oxidante limita taxa de combustão do sólido. O oxigênio é, então, consumido em

elevadas taxas na superfície da partícula fazendo sua penetração muito improvável. Isto reduz a concentração de oxigênio nas proximidades da partícula e praticamente elimina a presença deste oxidante no interior da mesma. Deste modo, a partícula conserva sua densidade e reduz seu diâmetro na medida em que a queima progride. Entre esses extremos, um regime intermediário pode ser encontrado tal que a cinética química e a difusão no interior dos poros limite a queima da partícula. Conforme esperado, tanto o diâmetro como a densidade da partícula decrescem simultaneamente. Uma vez que a queima de carvão pulverizado cai principalmente no terceiro regime, aquele limitado pela difusão do oxigênio no filme de gás, é assumido que a superfície do coque é impermeável e o processo de queima decresce o diâmetro conservando a densidade da partícula. Isto completa as hipótese para a fase sólida. A análise será estendida agora para a fase gasosa.

- (5) Um reator do tipo alimentação por arrasto (“entrained flow reactor”) foi utilizado para validação do modelo. O reator foi planejado para trabalhar com fluxos de carvão bem diluídos. Desta forma, a interação entre partículas é insignificante. As partículas interagem apenas com suas respectivas camadas limites que, para baixos números de Reynolds, se estende muito além da superfície da mesma. Muito longe da partícula a atmosfera de gás estagnado é constante em temperatura bem como em composição. Este ponto será doravante denominado de fronteira do sistema que, por sua vez, estabelece as condições de contorno de um lado do domínio físico. Com pequenas modificações, o modelo pode ser estendido para analisar um grupo de partículas. Esta interação pode ser considerada utilizando-se derivada nula para as variáveis entre duas partículas quando o volume de gás de uma partícula isolada é aproximado por uma esfera.
- (6) O fluxo mássico de voláteis é baixo o suficiente de maneira que a pressão na camada limite pode ser admitida constante. Contudo, a equação do momentum é

- incorporada ao sistema para se levar em consideração efeitos viscosos e pequenas variações no campo de pressões. A temperatura do gás, a conservação das espécies químicas e do momentum são tratados de maneira transiente e função da posição radial.
- (7) As propriedades de transporte locais são dependentes da composição da mistura, temperatura e pressão. Reações na fase gasosa são contínuas e taxas globais são utilizadas no cálculo da conversão das espécies. Os modelos de reações globais serão discutidos posteriormente com mais detalhes. A lei dos gases ideais é utilizada para definir o campo de densidade como função da temperatura do gás, da pressão e da composição.
- (8) Radiação proveniente da zona de chama não é considerada. Tratamento da fuligem também não é incluído. Esta segunda simplificação é uma grande restrição do modelo. A inclusão de tais efeitos complicaria consideravelmente a matemática do problema bem como sua solução numérica.
- (9) O carvão é considerado seco e livre de cinzas.
- (10) Tanto o carvão como o gás de arrasto estão a temperatura ambiente em todos os cálculos. Não só a partícula é aquecida após entrar no reator, mas também o gás que a envolve.

2.2.1 Equações da Fase Sólida

A conservação da massa da partícula e da energia são dadas respectivamente por

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dot{m}_v''), \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_p \rho_p T_p) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_s u c_s T_p) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + \frac{\partial \rho_p}{\partial t} h_v. \quad (2.2)$$

Na Eq. 2.1 a vazão mássica de voláteis através da superfície da partícula é dada por

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = -(k_1 + k_2) \rho_v. \quad (2.3)$$

O lado direito na Eq. 2.3 fornece a taxa de degradação térmica da partícula de carvão. A cinética da pirólise é dada por um conjunto de duas reações concorrentes paralelas conforme proposto por Kobayashi et al. (1976).

Foi assumido anteriormente que a partícula é impermeável. Oxidação do coque ocorre somente na superfície da partícula. A equação para a superfície retrocedente da fase sólida é dada por

$$-\rho_p \frac{dr_p}{dt} = \sum_{i=1}^{SR} \dot{s}_i''. \quad (2.4)$$

Para completar as equações da fase condensada, as condições de contorno e iniciais precisam ser formuladas. As condições iniciais e de contorno para a partícula são:

$$T_p(0, r) = T_{p,0}, \rho_p(0, r) = \rho_{p,0}; \quad \forall(r),$$

$$\left(\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right)_{r=r_p} = \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right)_{r=r_p} + \varepsilon \sigma (T_w^4 - T_p^4) + \sum_{i=1}^{SR} \dot{s}_i h_{r,i}, \quad \text{para } r \in [0, r_p]. \quad (2.5)$$

Condição de simetria é aplicada no centro da partícula. Isto fornece

$$\frac{\partial T_p}{\partial r}(t, 0) = 0 \text{ e } \dot{m}_v''(t, 0) = 0. \quad (2.6)$$

A condutibilidade térmica do carvão, conforme proposto por Agroskin (1957), é dada como

$$\lambda_p = 0.19 + 2.5 \times 10^{-4} (T_p - 300). \quad (2.7)$$

O calor específico do carvão é estimado utilizando-se a seguinte correlação (Agroskin et al., 1970)

$$c_p = 1.15 + 2.03 \times 10^{-3} (T_p - 300) - 1.55 \times 10^{-6} (T_p - 300)^2. \quad (2.8)$$

A taxa de perda de massa da partícula, devido à degradação térmica, necessita modelagem. Uma breve discussão é apresentada aqui dos três modelos mais largamente utilizados no cálculo da cinética da pirólise de carvão.

O modelo mais simples é o de reação irreversível de primeira ordem. Tal modelo reproduz bem o complexo comportamento da volatilização do carvão quando este é exposto a temperaturas relativamente altas, conforme observado experimentalmente. Uma simples expressão com a taxa dada na forma de Arrhenius e um valor assintótico para a produção total máxima (análise imediata) é tudo que se precisa para formular a equação. Este modelo fornece bons resultados para volatilização de partículas de carvão em médias e baixas temperaturas.

Em regiões de chama, a partícula sob degradação térmica pode atingir temperaturas da ordem de 2100 K. Neste nível de temperatura, aliado às altas taxas de aquecimento, aumenta a produção de voláteis acima do valor dado pela análise imediata, conforme identificado por muitos investigadores. Kobayashi et al. (1976) introduziram a idéia de um novo modelo que lida com este aumento na produção de voláteis através de duas reações concorrentes de primeira ordem e irreversíveis. A primeira reação, com menor energia de ativação, iguala a produção de voláteis dada pela análise imediata ("proximate analysis") enquanto a segunda reação proporciona o aumento da produção de voláteis em temperaturas e taxas de aquecimento elevadas em função da alta energia de ativação. Este modelo é largamente utilizado e foi a escolha natural para este trabalho. O modelo consiste de duas reações concorrentes, produzindo voláteis 1 com uma fração de hidrogênio para carbono mais elevada que do volátil 2, conforme ilustrado na Fig. 2.1. Nas simulações apresentadas no decorrer deste trabalho o cálculo da degradação térmica do carvão é efetuado por intermédio deste modelo, a menos se

indicado o contrário. Como vantagem adicional, o modelo de Kobayashi pode ser reduzido ao modelo simples quando se estabelece um valor nulo para a produção de voláteis oriundos da equação com alta energia de ativação.

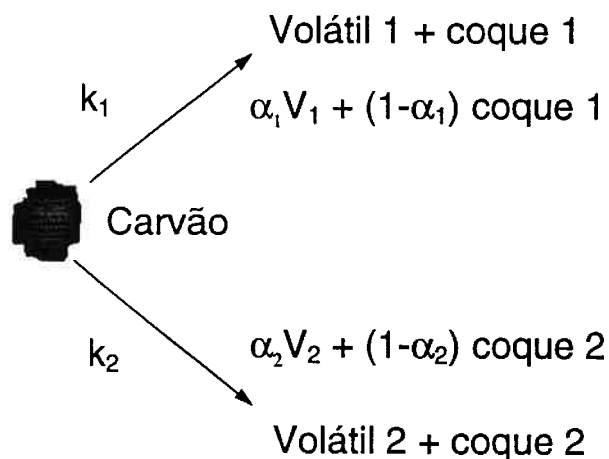


Figura 2.1: Degradação térmica de carvão (Kobayashi et al., 1976).

Finalmente, um terceiro modelo que estende o modelo de reação de primeira ordem a um número infinito de espécies, todas reagindo em paralelo com diferentes energias de ativação e um fator de frequência comum. Este modelo é chamado de Modelo de Energia de Ativação Distribuída (MEAD). A grande desvantagem deste modelo é o tempo consumido para integrar numericamente a equação da taxa de pirólise. O problema é posteriormente agravado se o diâmetro da partícula aumenta, uma vez que a distribuição de temperatura no interior desta será consideravelmente não uniforme, o que implicaria na necessidade de se integrar um número elevado de pontos da malha. Embora os resultados do modelo de reações múltiplas sejam bons, o mesmo não será utilizado neste trabalho por considerações exclusivamente numéricas.

2.2.2 Equações da Fase Gasosa

O gás em volta da partícula é considerado um ambiente reativo composto por várias espécies químicas. A partícula produz, por pirólise ou reações heterogêneas primárias, gases combustíveis que sofrem transformações posteriores. Se o número de Reynolds é baixo, o gás que envolve a partícula pode ser considerado como um filme estagnado. Este filme tem características diferentes daquelas do gás no reator, e doravante será chamado de camada limite da partícula. Imediatamente após a partícula ser introduzida no reator, ocorre aquecimento do gás de arrasto e da própria partícula seguido de reações químicas. A taxa com a qual a partícula queima é função de muitos parâmetros. A produção de espécies reagentes, por degradação térmica, permite a existência de uma chama de difusão na fase gasosa. Na medida em que a matéria volátil disponível no interior da partícula se extingue, o fluxo de Stefan é reduzido permitindo que a contra-difusão de oxigênio prevaleça. Alia-se a este fato, a progressiva extinção da chama na fase gasosa pelo decaimento exponencial da produção de gases combustíveis que sustentavam as reações homogêneas nas proximidades da superfície do sólido. A alta temperatura da partícula combinada com o aumento da disponibilidade progressiva de oxigênio difundido da região externa da camada limite (“bulk”) promovem reações heterogêneas na superfície do coque remanescente. Os produtos destas reações se difundem no filme gasoso e, se as condições permitirem, reações homogêneas ocorrem numa segunda etapa. Algumas espécies voláteis podem ser precursoras de fuligem na zona de reação. A inclusão deste fenômeno poderia complicar substancialmente o sistema sob investigação. Desprezar os efeitos da radiação emitida pela queima de fuligem nas vizinhanças da partícula bem como admitir transparência para o gás em torno desta tornam-se essenciais no sentido de evitar excessivo tempo computacional na integração das equações, conforme observado na Seção 2.2. Nenhuma simplificação adicional é requerida para a fase gasosa. Portanto, o fluxo difusivo, transiente e reativo

em torno de uma partícula é descrito por um conjunto de equações de conservação com condições iniciais e condições de contorno apropriadas. A conservação total de massa, espécies químicas, energia e momentum para a fase gasosa é dada respectivamente por:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u) = 0, \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g Y_k) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u Y_k) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_g D_{km} \frac{\partial Y_k}{\partial r} \right) + \dot{w}_k''', \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_g \rho_g T_g) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 c_g \rho_g u T_g) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - \sum_{k=1}^{k=GR} h_k \dot{w}_k''', \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g u) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u u) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (2.12)$$

O termo \dot{w}''' é a taxa de produção química (criação ou destruição) de uma determinada espécie em $\text{kg/m}^3\text{s}$. A taxa de progresso de uma dada reação será apresentada no capítulo seguinte onde os termos de fonte ou sorvedouro, oriundos de reações químicas, das equações acima serão devidamente discutidos.

A densidade do gás está relacionada com a temperatura, a pressão e concentração através da equação de estado

$$p = \rho_g R_u T_g \sum_{k=1}^{NS} \frac{Y_k}{W_k}. \quad (2.13)$$

Condições iniciais e de contorno são necessárias para completar os sistema de equações da fase gasosa. Desta forma,

$$Y_k(0, r) = Y_{k,0}, \quad T_g(0, r) = T_{g,0}, \quad u(0, r) = 0, \quad p(0, r) = p_0; \quad \forall(r), \quad (2.14)$$

$$(\dot{m}_v'' + \dot{m}_c'') Y_k(t, r_p) = \left[\rho_g u Y_k + \rho_g D_{km} \frac{\partial Y}{\partial r} \right]_{r=r_p}, \quad T_g(t, r_p) = T_p(t, r_p), \quad \rho_g u(t, r_p) = \dot{m}_v'' + \dot{m}_c'',$$

$$Y_k(t, \infty) = Y_{k, \infty}, \quad T_g(t, \infty) = T_{g, \infty}, \quad p(t, \infty) = p_{\infty}, \quad \forall (t \geq 0), \quad (2.15)$$

onde $\dot{m}_c'' = \sum_{i=1} \dot{s}_i''$ está relacionado com as reações heterogêneas na superfície da partícula.

As espécies químicas aqui consideradas são: CH₄, C₆H₆, O₂, CO, CO₂, H₂O e N₂. Contudo, nem todas precisam ser integradas no sistema acima. A fração mássica do N₂, por exemplo, pode ser facilmente obtida por intermédio da equação

$$Y_{N_2} = 1 - (Y_{CH_4} + Y_{C_6H_6} + Y_{O_2} + Y_{CO} + Y_{CO_2} + Y_{H_2O}). \quad (2.16)$$

Existem três propriedades de transporte nas equações de conservação acima. Estas propriedades de transporte são fontes de não linearidades nas equações onde aparecem. Em sistemas reativos complexos, é desejável se calcular precisamente estes coeficientes de transporte. Neste trabalho, a teoria do transporte de Chapman-Enskog é aplicada como base para se obter tais coeficientes. Esta teoria é largamente utilizada em sistemas reativos e provou dar excelentes resultados. Viscosidade, condutividade térmica e difusividade da mistura são dados, respectivamente, por (Bird et al., 1960).

$$\mu = \sum_{i=1}^{NS} \mu_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{NS} \Theta_{ij} \left(\frac{Y_j / W_j}{Y_i / W_i} \right) \right]^{-1}, \quad (2.17)$$

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^{NS} \lambda_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{NS} 1.065 \Theta_{ij} \left(\frac{Y_j / W_j}{Y_i / W_i} \right) \right]^{-1}, \quad (2.18)$$

$$D_{im} = (1 - Y_i) \left[\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{NS} \left(\frac{Y_j}{D_{ij}} \right) \right]^{-1}. \quad (2.19)$$

Na Eq. 2.17 a viscosidade de um componente puro e Θ_{ij} são dados, respectivamente, por

$$\mu_i = \frac{2.67 \times 10^6 (W_i T_g)^{0.5}}{\sigma_c^2 \Omega_v}, \quad (2.20)$$

$$\Theta_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i / \mu_j)^{0.5} (W_i / W_j)^{0.25}\right]^2}{\left\{8\left[1 + (W_i / W_j)\right]\right\}^{0.5}}. \quad (2.21)$$

Na Eq. 2.18 a condutividade térmica de um componente puro é dada por

$$\lambda_i = \frac{0.0832(T_g / W_i)^{0.5}}{\sigma_c^2 \Omega_\lambda}. \quad (2.22)$$

As integrais de colisão tanto para a viscosidade como difusividade foram determinadas por vários investigadores. Para aplicações numéricas, Neufeld et al. (1972) propuseram a seguinte equação empírica para a integral de colisão da viscosidade:

$$\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)]. \quad (2.23)$$

Na Eq. 2.19 aparece o coeficiente de difusão em misturas gasosas binárias que precisa ser calculado. Em pressões baixas e moderadas, a teoria de Chapman-Enskog fornece a seguinte equação

$$D_{ij} = \frac{0.0188 \left\{ T_g^2 \left[(W_i + W_j) / (W_i W_j) \right]^{0.5} \right\}}{p(\sigma_{ij})^2 \Omega_D}. \quad (2.24)$$

Para a viscosidade, no cálculo da integral de colisão da difusividade, Neufeld et al. (1972) apresentaram uma equação empírica que é muito apropriada em aplicações numéricas:

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}. \quad (2.25)$$

Na Tabela 2.1 se encontram as constantes empregadas no cálculo das integrais de colisão para viscosidade e difusividade.

O calor específico presente na equação da energia também requer formulação. Calores específicos de gases são função da temperatura e das frações mássicas da mistura. Para propósitos computacionais, uma expressão polinomial é muito conveniente. Neste trabalho, o calor específico de misturas gasosas é calculado pela seguinte expressão

$$c_g = \sum_{i=1}^{NS} R_u \left(\frac{Y_i}{W_i} \sum_{j=0}^5 a_j T^j \right). \quad (2.26)$$

Os coeficientes na equação acima são tirados do código computacional NASA SP-273 (Gordon e Mc Bride, 1971).

Tabela 2.1: Constantes nas Eq. 2.23 e Eq. 2.25.

Equação	A	B	C	D	E	F	G	H
(2.23)	1.16145	0.14874	0.52487	0.77320	2.16718	2.43787	•	•
(2.25)	1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411

Essas expressões completam o sistema de equações da fase gasosa. Antes de prosseguir para o desenvolvimento da formulação numérica, faz-se necessário um breve comentário sobre os termos de fonte e/ou sorvedouro que aparecem nestas equações. Na equação da energia, tais termos são provenientes das reações na fase gasosa. Taxas de conversão globais serão empregadas no cálculo das reações de oxidação dos hidrocarbonetos num esquema a duplo passo. Neste mecanismo, os hidrocarbonetos primeiramente reagem para formar CO e vapor d'água com posterior conversão deste CO em CO₂. O referido modelo de reação bem como os fundamentos que conduziram a escolha deste serão apresentados em detalhes no Capítulo 3.

2.3 Modelagem Computacional

As equações de conservação apresentadas acima são todas acopladas e altamente não lineares. É necessário então discretizá-las para se resolver este sistema de equações de conservação por meios numéricos. Conforme observado por Oran e Boris (1981), sistemas reativos apresentam diversos problemas que precisam ser transpostos para uma correta modelagem computacional. Tais dificuldades estão associadas a:

- (1) múltiplas escalas de tempo,
- (2) múltiplas escalas espaciais,
- (3) complexidade geométrica,
- (4) complexidade física.

Mais especificamente, em chamadas difusivas, os itens (1) e (2) precisam ser discutidos, uma vez que exercem uma grande influência na escolha do procedimento numérico a ser utilizado neste trabalho. A diversidade de escalas de tempo faz com que a cadeia de equações seja descrita como rígida (“stiff”). A rigidez pode ser identificada comparando-se tempos característicos de diferentes equações ou mesmo entre termos de uma mesma equação ou ainda, quando o passo temporal de integração escolhido precisa ser maior que o menor tempo característico do sistema. Por exemplo, a taxa de oxidação de alguns hidrocarbonetos pode ser várias ordens de magnitude maior do que de outras espécies que compõem o sistema a ser integrado. Ou ainda, o tempo característico da difusão de uma dada espécie pode ser expressivamente maior que o tempo característico da taxa de criação ou destruição desta espécie.

Com relação ao segundo item na lista acima, as escalas espaciais, refinamento da malha se faz necessário nas regiões da camada limite gasosa onde ocorrem intensas reações químicas. Gradientes de temperatura elevados surgem entre a zona de chama e a superfície da partícula uma vez que imediatamente após a ignição da fase gasosa, o aumento de temperatura nesta zona de reação homogênea não é acompanhado do respectivo aumento da superfície da partícula.

Por outro lado, os termos difusivos e convectivos da equação de conservação das espécies não requerem o mesmo espaçamento da malha empregado na integração da equação da energia. Da mesma forma, na solução da própria equação da energia próximo à fronteira do sistema onde os gradientes de temperatura são modestos, a utilização de uma malha esparsa torna-se bastante conveniente. Conseqüentemente, esta

disparidade de escalas espaciais reclama um modelo numérico que possa empregar malha não uniforme.

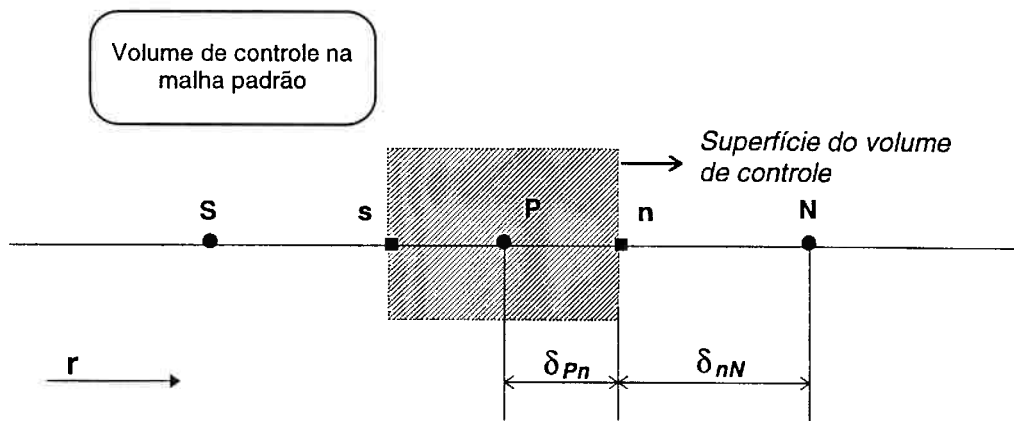
Com relação ao modo com que uma variável é avaliada sob integração o esquema numérico pode ser implícito ou explícito. Esquemas implícitos necessitam mais memória computacional mas são incondicionalmente estáveis. Portanto, o algoritmo empregado deve ser do tipo implícito para manter a solução estável quando a integração exigir grandes passos temporais e o modelo deve ser preciso quando trabalhar com malhas de espaçamento diferentes.

Como pode ser visto, a complexidade física do problema advém do grande número de espécies químicas e do forte acoplamento entre as equações que governam o fenômeno estudado. Adicionalmente, no cálculo da produção química, utilizam-se parâmetros experimentais obtidos através de idealizações que podem em alguns casos, fornecer resultados sem completo significado físico. O modelo então escolhido deve ser o mais conservativo possível e o procedimento de solução deve permitir um controle mais efetivo dos termos de fonte/sorvedouro da equações.

A seção seguinte apresenta o modelo proposto junto com algoritmo de solução derivado.

2.3.1 Algoritmo de Solução

Entre vários métodos de diferenças finitas, a proposição do volume de controle foi escolhida neste trabalho. O método dos volumes de controle é ligeiramente diferente da daquele obtido por série de Taylor e dos métodos integrais no sentido de como as equações diferenciais parciais são transformadas para a forma algébrica. Após a discretização do domínio físico, um princípio de conservação é aplicado a um volume de controle em vez de a um ponto. Valores médios para os termos de fonte ou sorvedouro são empregados para tais volumes de controle. A Fig. 2.2 mostra os volumes de controle e as superfícies onde os balanços dos fluxos são tomados.



- Ponto da malha para temperatura, pressão e espécies químicas.
- Ponto da malha para velocidade (u).

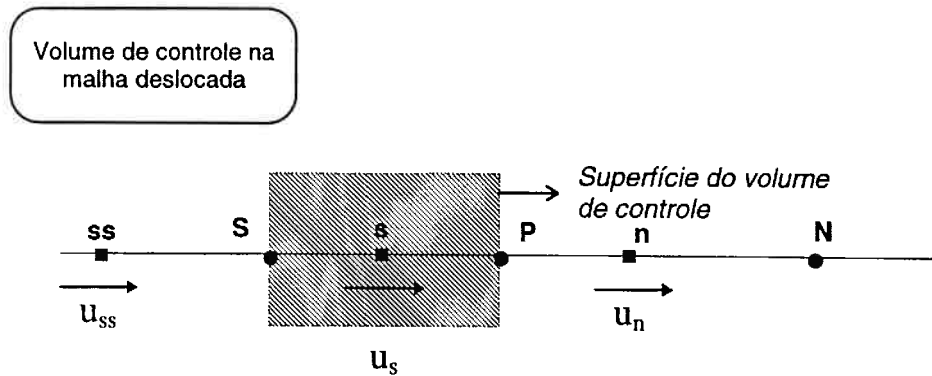


Figura 2.2: Volume de controle típico e deslocado.

Neste tipo de modelagem, as equações podem ser manipuladas no sentido de apresentarem um forma única de modo que qualquer das equações do sistema seja um caso particular da equação unidimensional

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \frac{1}{r^f} \frac{\partial}{\partial r} (r^f \rho u \varphi) = \frac{1}{r^f} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^f \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + S, \quad (2.27)$$

o onde o f (fator geométrico) determina a geometria da integração. Para $f = 0$, 1 e 2 o sistema é considerado como uma placa infinita, um cilindro infinito ou uma esfera, respectivamente. As equações de conservação apresentadas anteriormente são facilmente conduzidas à forma geral dada pela Eq. 2.27. É necessário somente efetuar a integração desta equação geral para o qual φ se torna a variável dependente sob cálculo

com o apropriado coeficiente de transporte Γ e uma formulação para os termos de fonte/sorvedouro.

Cuidado especial deve ser tomado com a manipulação dos termos convectivos no processo de conversão das equações diferenciais parciais em equações algébricas. Neste processo, os termos originais das equações diferenciais parciais são aproximados por expressões que relacionam os valores das variáveis em determinados pontos da malha. Entre algumas possibilidades, uma curva ajustada para a solução do caso de fluxo com difusão e convecção unidimensional, permanente, sem fontes ou sorvedouros, com coeficiente de transporte constantes, é empregada. A solução exata possui um termo exponencial que deve ser evitado devido a considerações numéricas relacionadas ao tempo de processamento. O melhor ajuste obtido por Patankar (1980), denominado “Power Law Scheme”, pode ser visto na Eq. 2.34. Uma vez que o fluxo de voláteis para fora da partícula é da mesma ordem de grandeza do fluxo difusivo na camada limite (baixo número de Peclet) o esquema (“power law”) fornece precisão de segunda ordem. Para elevados números de Peclet, a precisão se reduz à primeira ordem.

A forma algébrica final da equação é

$$a_P \phi_P = \sum a_{nb} \phi_{nb} + b, \quad (2.28)$$

que pode ser resolvida por meio do algoritmo de Thomas. Para o caso unidimensional, o subscrito nb se refere aos pontos vizinhos de P . No caso unidimensional existem apenas dois pontos imediatamente próximos a P . O ponto S que o precede e o ponto N posterior a P , conforme ilustrado na Fig. 2.2. Os coeficientes são dados por

$$a_N = D_n A(Pe)_n, \quad (2.29)$$

$$a_S = D_s A(Pe)_s, \quad (2.30)$$

$$a_p = a_s + a_N + \rho_p^{t-\Delta t} \frac{\Delta V}{\Delta t} - S_p \Delta V, \quad (2.31)$$

$$b = S_c \Delta V + \rho_p^{t-\Delta t}, \quad (2.32)$$

onde

$$D_n = A_n \left[\frac{\delta_{pn}}{\Gamma_p} + \frac{\delta_{nN}}{\Gamma_N} \right]^{-1}, \quad (2.33)$$

$$A(Pe) = \left[\left[0, (1 - 0.1|Pe|)^5 \right] + \left[0, Pe \right], \quad (2.34)$$

$$Pe_s = \frac{F_s}{D_s}, \quad (2.35)$$

$$F_s = (\rho u)_s A_s. \quad (2.36)$$

Uma vez que as equações são todas interligadas e não lineares, uma técnica adicional precisa ser incorporada para se obter solução numérica para o problema. As equações podem ser resolvidas uma a uma, em sucessão. Durante o processo de solução, os coeficientes que dependem da variável integrada não são constantes. Desta forma, é desnecessário se integrar uma dada equação até um elevado grau de precisão. Portanto, no procedimento iterativo, as equações são resolvidas uma única vez e em seqüência de modo que ao final do processo consegue-se um elevado grau de precisão para todas as variáveis em conjunto. A natureza dos procedimentos iterativos permite a utilização de fatores de relaxação que melhoram sensivelmente a convergência e amortecem grandes perturbações que poderiam desestabilizar a solução.

A influência da pressão no campo de velocidades traz um problema adicional quando se resolve a equação do momentum se todas as variáveis dependentes sob integração

utilizarem a mesma malha computacional. Procurando-se evitar possíveis problemas no acoplamento do campo de velocidade com o de pressões, é recomendável a utilização de uma malha deslocada (“staggered grid”) para o cálculo das velocidades. A utilização de uma malha extra para o campo de velocidades aumenta consideravelmente a ocupação de memória pelo programa. Este procedimento deve ser evitado em casos bi ou tri-dimensionais, mas a grande eficiência deste artifício é plenamente justificável para os casos unidimensionais, onde a questão de memória computacional é menos crítica. O campo de pressões é indiretamente resolvido através da equação da continuidade. Desta forma, a equação de conservação da massa será automaticamente satisfeita quando estabelecido o correto campo de pressões.

Dentre as possibilidades disponíveis para o algoritmo de solução, foi escolhido o “Simpler” na integração do sistema de equações. A descrição detalhada do método é dada em Patankar (1980).

Neste trabalho, o sistema a ser resolvido é composto das seguintes equações: energia da fase sólida e gasosa, massa total da fase sólida e gasosa, momentum da fase gasosa e sete espécies químicas (CH_4 , C_6H_6 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O e N_2). Contudo, o número de espécies químicas que pode ser resolvido é limitado apenas por considerações de ordem numérica (memória e velocidade de processamento).

O critério de convergência é baseado na norma 1 para os resíduos da equação da energia das fases sólida e gasosa. A equação, após m iterações globais, é dada na forma

$$\|R_p\|_{T_{p,s}}^m = \sum_i \left| \sum a_{nb}^{m+1} T_{nb}^m + b^{m+1} - a_p^{m+1} T_p^m \right|. \quad (2.37)$$

O calor transferido para a partícula é utilizado para tornar $\|R_p\|_{T_{p,s}}^m$ adimensional, acarretando

$$R_p^* = \frac{\|R_p\|_{T_{p,s}}^m}{F_s}. \quad (2.38)$$

De acordo com Gardiner (1984), na modelagem de combustão é possível assinalar diferentes precisões para cada variável dependente, de tal forma que somente aquelas mais importantes necessitam ser integradas com alto grau de exatidão. Um grande número de simulações foi executado com diferentes valores para R_p^* , os quais permitiram concluir que a variável mais importante no processo de convergência é a temperatura, tanto da fase sólida como da fase gasosa. Estudando-se as condições de contorno do sistema é possível compreender porque este é o modo mais adequado de se controlar a convergência. A condição de contorno no centro da partícula é fluxo zero. O fluxo de calor na fronteira da camada limite gasosa, muito longe da partícula, é desprezível. Esta situação é muito semelhante àquela em que se estuda a taxa de queima de gotas, onde não é necessário o conhecimento exato da temperatura da chama na camada limite. A integração ao longo da camada limite fornece o calor transferido para a partícula. A determinação precisa da temperatura da chama e da localização desta exigiria excessivo tempo computacional sem grandes melhorias da solução que compensasse o tempo extra gasto no processamento. Os valores de R_p^* empregados aqui variam de 10^{-6} a 10^{-5} .

Para acelerar a convergência, uma rotina de geração de malha adaptativa foi incluída no modelo. A distribuição do campo de temperatura, da fração mássica do oxigênio e do monóxido de carbono servem como base para a técnica de distribuição de uma função peso (positiva) na determinação dos pontos da malha. A função peso utilizada pode ter diversas formas, cada uma dando melhores resultados para um problema específico. Neste trabalho, a forma da função peso é obtida do comprimento do arco, entre dois pontos vizinhos da malha, da variável dependente monitorada. O produto desta função peso pelo respectivo espaçamento da malha é mantido constante por todo o domínio de integração. Desta forma, é estabelecida uma distribuição espacial preliminar dos pontos no domínio de integração. O passo final na alocação destes pontos da malha é efetuado

através de interpolação, de forma que assegure positividade, conservação e não ocorrência de descontinuidades das variáveis dependentes. Como ponto de partida para a malha, estabelece-se uma distribuição inicial dos pontos baseado em algum critério algébrico consistente com as condições iniciais do problema. Portanto, a partícula é dividida em 20 volumes de controle enquanto que a sua camada limite é dividida em, no mínimo, 80 pontos. O esquema apresentado na Fig. 2.3 mostra os sistemas físicos e numéricos do problema sob investigação.

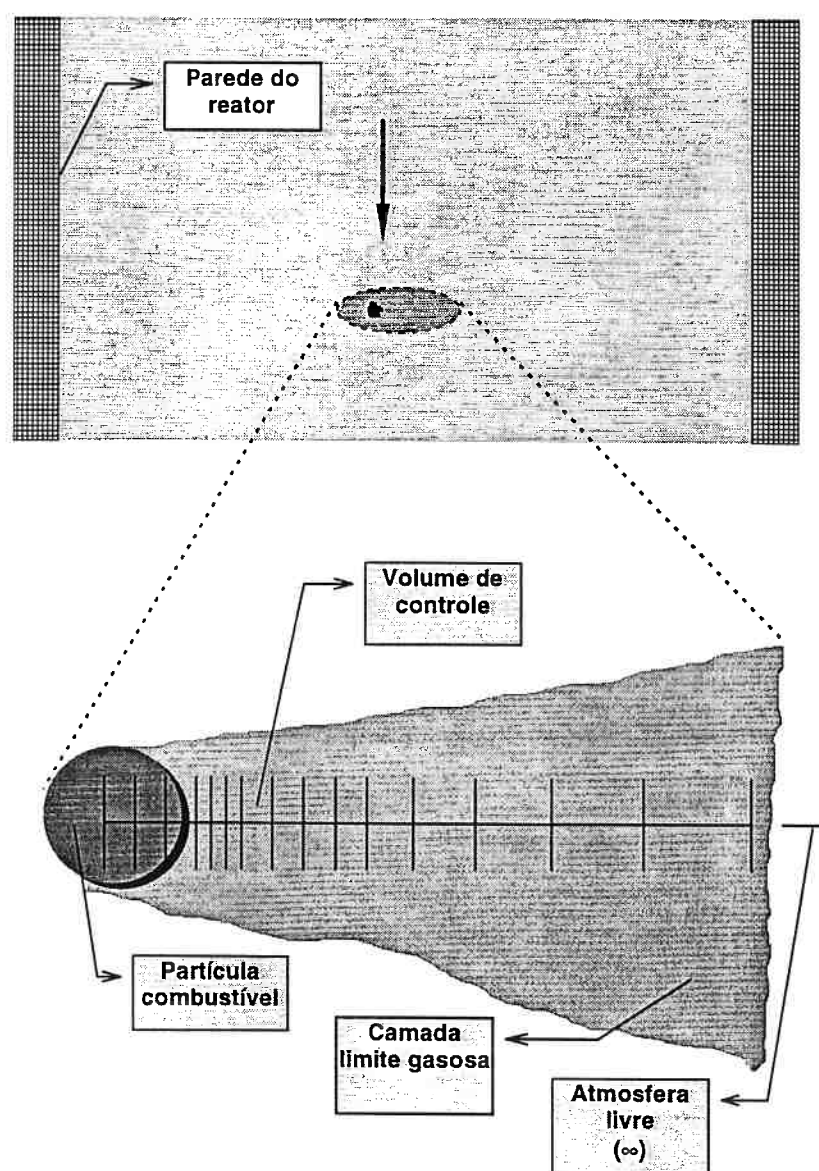


Figura 2.3: Sistema físico e numérico.

O filme de gás em volta da partícula é considerado grande o suficiente para que interações entre partículas não ocorram. Neste trabalho, a fronteira numérica na fase gasosa ("bulk") se estende por aproximadamente 50 vezes o raio da partícula. Este sistema (a partícula e o gás de arrasto) é introduzido num ambiente aquecido (tubo do reator) que estabelece a condição de contorno do fluxo não perturbado. Na fronteira do sistema, a temperatura do gás bem como a composição são mantidos constantes durante o processo de integração. Quando as reações se estabelecem, o número de iterações para um passo temporal varia em média de 500 a 2000. Um código computacional escrito em FORTRAN 77 (com mais de 4000 linhas) rodando em precisão dupla é utilizado nos cálculos. O tempo médio para a simulação de uma partícula de 100 μm de diâmetro, pode se estender por 3 horas em uma estação de trabalho HP-9000 série 700.

Na medida em que o tamanho da partícula aumenta e a temperatura diminui, o tempo necessário para integração, até 90% de queima da massa inicial, pode exceder 5 horas. A Fig. 2.4 mostra uma esquema geral do algoritmo empregado neste trabalho.

Convergência é muito difícil de ser obtida. Somente valores apropriados de sub-relaxação para as variáveis dependentes bem como para os termos de fonte manterão a solução estável e dentro dos limites físicos do problema. Uma vez que a queima de partícula de carvão consiste de vários estágios, diferentes valores de sub-relaxação podem ser empregados para uma mesma variável nestes estágios com o objetivo de se acelerar a convergência. Um fluxo mínimo de voláteis precisa ser alcançado para se iniciar a integração das espécies combustíveis (hidrocarbonetos). Este valor corresponde a uma fração mássica, na superfície da partícula, maior que 1.0×10^{-5} . Para um dado tempo do processo de integração, as propriedades de transporte das variáveis dependentes não necessitam de correção após cada iteração. O mesmo procedimento é aplicado para o campo de densidades. As espécies mais reativas são integradas primeiro, seguida das mais estáveis.

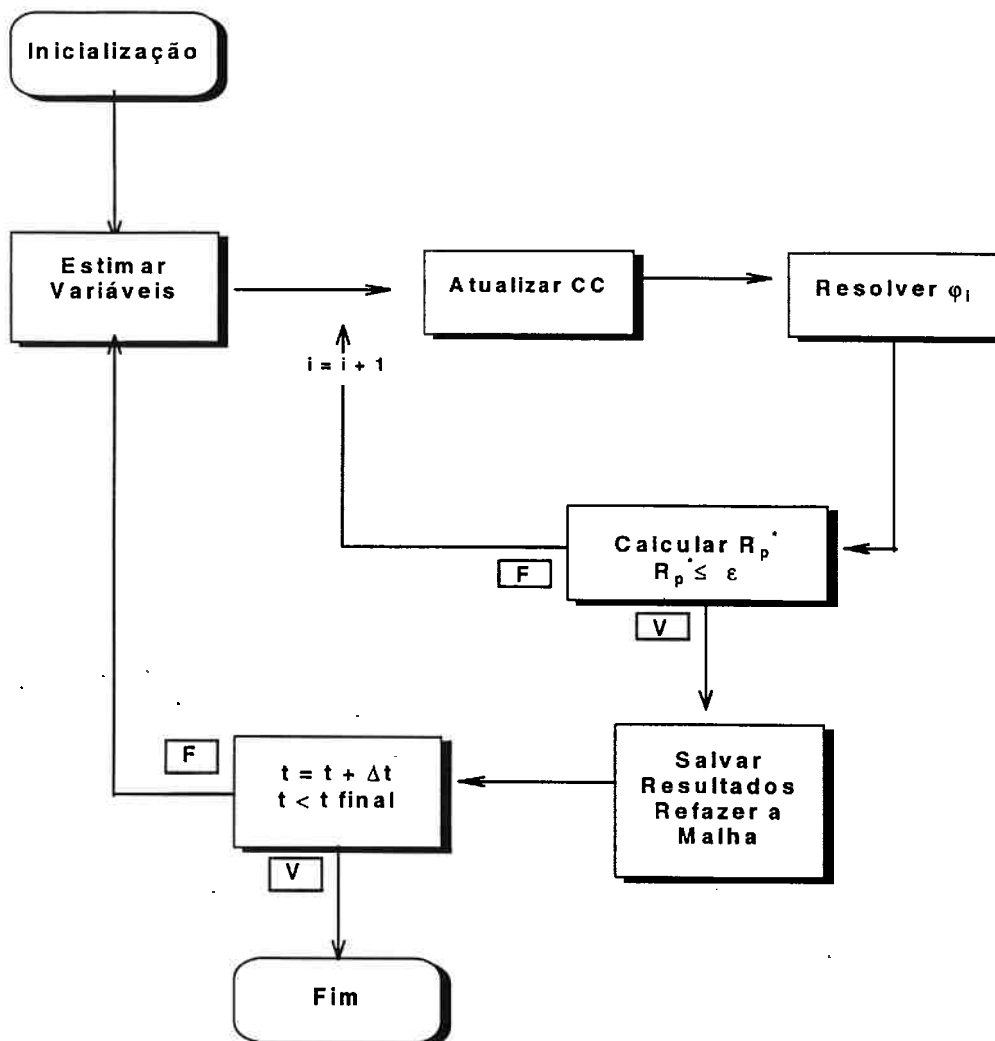


Figura 2.4: Algoritmo de solução do método numérico proposto.

2.3.2 Validação do Modelo

O modelo precisa ser verificado quanto à conservação das variáveis dependentes em função da malha escolhida e do passo de integração utilizado. É importante ter se em mente que a variável conservada após integração não alcançará a precisão necessária se a malha não for refinada apesar do modelo escolhido ser altamente conservativo. Uma vez que o método é implícito, a estabilidade estará virtualmente garantida para qualquer valor do passo de integração, mas a precisão efetiva do método implícito, em sistemas

reagentes, é próxima do passo temporal de integração do métodos explícitos, conforme apontado por Oran e Boris (1981). Alta precisão é alcançada ao se reduzir o passo temporal de integração para uma fração do menor tempo característico do sistema e adotando malha refinada onde existem elevados gradientes.

O número de pontos da malha foi aumentado até que a solução obtida apresente uma variação inferior a 1% quando comparado com a anterior. A malha está então definida. O mesmo conceito pode ser aplicado na escolha do tempo de integração. No momento em que a precisão entre resultados obtidos até um certo nível de queima com dois passos de integração distintos seja inferior a 1%, torna-se desnecessária qualquer redução posterior. Finalmente, o modelo aqui desenvolvido foi testado contra outro modelo detalhado de grande aceitação na literatura do assunto.

A Fig. 2.5 mostra uma partícula de carvão isolada, 80 μm de diâmetro, queimando em um ambiente cujo gás está a 1750 K contendo 23,3% de oxigênio, em massa, calculada pelo modelo proposto.

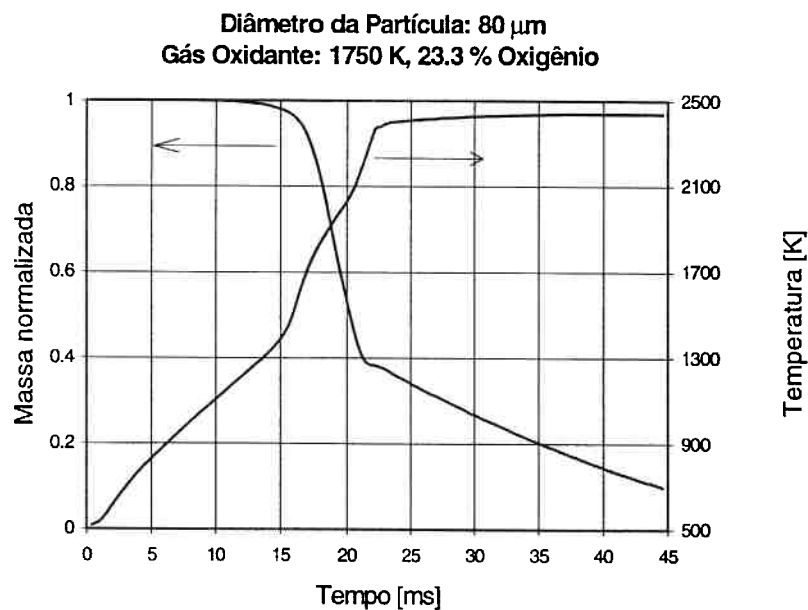


Figura 2.5: Massa normalizada e temperatura da superfície da partícula.

Podem ser vistas duas curvas, uma para a temperatura da superfície da partícula e outra para a massa normalizada interrompida no momento em que 90% da massa inicial de carvão foi consumida. Tal ponto será doravante referenciado como “90% queima”.

Os resultados obtidos por Musarra et al. (1986), com um modelo bi-dimensional, para as mesmas condições de queima, estão mostradas nas Fig. 2.6 e 2.7. Os resultados de ambos os modelos são bastantes similares, tanto para a temperatura da partícula quanto para a massa normalizada. No modelo presente, os resultados para a temperatura são referentes à superfície, que não correspondem às temperaturas do centro da partícula uma vez que a partícula não é tratada como isotérmica no modelo proposto.

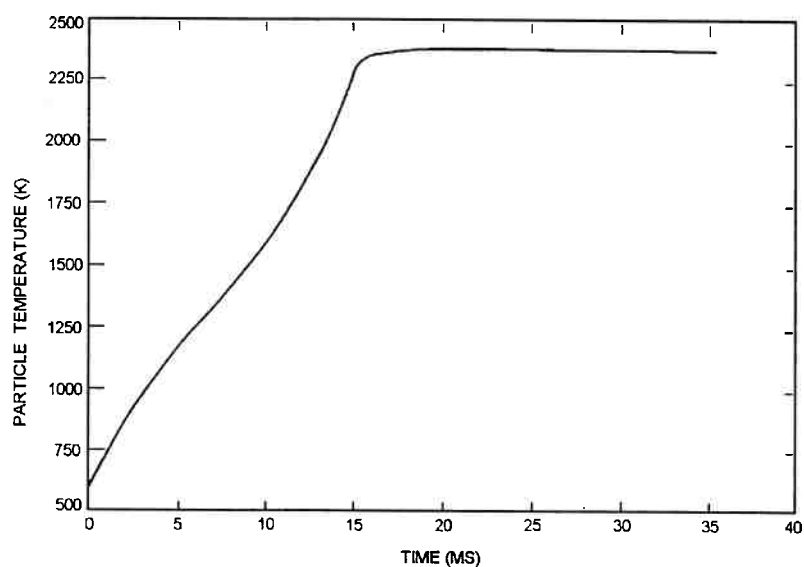


Figura 2.6: Temperatura transiente de uma partícula de carvão, 80 μm de diâmetro, injetada num ambiente oxidativo a 1750 K contendo 23,3% de oxigênio, em massa, obtida por (Musarra et al., 1986).

Conseqüentemente, as taxas de produção de voláteis são diferentes quando comparadas com aquelas obtidas por Musarra et al. (1986). Um outro ponto que precisa ser enfatizado é com relação ao tempo para início da volatilização, que é menor nos

resultados de Musarra et al. (1986) quando comparados com o modelo aqui proposto. Esta diferença, contudo, ocorre na fase de aquecimento da partícula dominado por difusão e radiação. O presente modelo posiciona a fronteira da camada limite a pelo menos 25 diâmetros da partícula, enquanto que nos cálculos de Musarra et al. (1986)) o domínio físico da fase gasosa se estende por apenas 10 diâmetros da partícula.

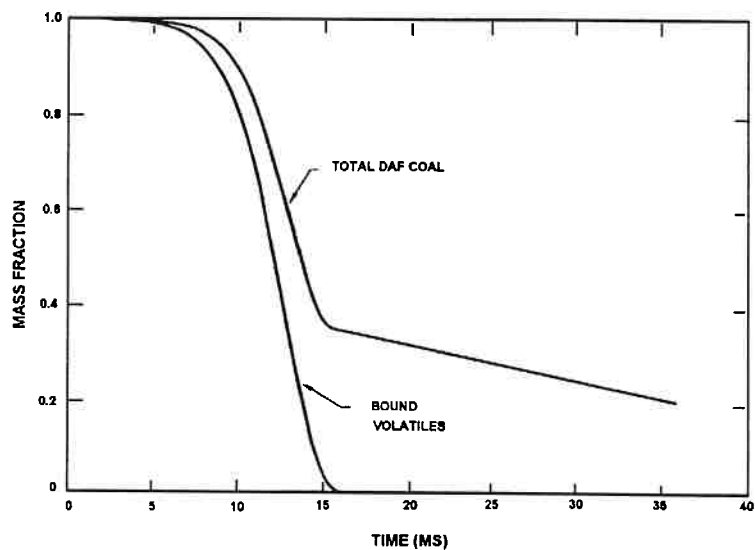


Figura 2.7: Fração mássica transiente de carvão e coque durante volatilização de uma partícula de carvão, 80 μm de diâmetro, conforme calculado por (Musarra et al., 1986).

Portanto, a quantidade de gás de arrasto frio em torno da partícula é bem menor para este último. Não obstante, após a volatilização se dar início, ambos os modelos calcularam aproximadamente 10 ms para liberação de toda a matéria volátil. A fração mássica de voláteis que se desenvolveu é similar para ambos os modelos, aproximadamente 60% da massa inicial.

Nesta seção, foram apresentados resultados do modelo sem descrição da química da queima da partícula. É importante ter-se em mente que o propósito agora é apenas comparar as previsões do modelo proposto com outro modelo detalhado, para as

mesmas condições de queima, como parte complementar do processo de validação discutido nesta seção.

O capítulo seguinte apresentará em detalhes a formulação química necessária para se estudar a queima de partículas carvão e do coque remanescente. Este assunto demanda um capítulo inteiro em função da complexidade dos fenômenos inerentes e das hipóteses adotadas para simplificar o problema.

Capítulo 3

Química da Combustão

A formulação matemática da queima de carvão pulverizado e o modelo numérico derivado para integrar o sistema de equações transientes foram apresentados no Capítulo 2. Pouco foi dito sobre reações da queima dos gases combustíveis na camada limite de uma partícula em volatilização e da queima do coque remanescente. Os mecanismos de reação da oxidação dos voláteis são apresentados nas Seção 3.1. O mecanismo em que o coque remanescente é consumido por reações heterogêneas é delineado na Seção 3.2. As características do modelo proposto e algumas comparações com modelos simplificados são mostradas na Seção 3.3.

3.1 Reações da Fase Gasosa

A composição do gás que emerge de uma partícula em degradação térmica deveria ser conhecida como um ponto de partida para melhor se entender o processo de ignição e a subsequente queima do carvão pulverizado. Uma vez estabelecendo-se a composição, os mecanismos de reação poderiam ser facilmente escolhidos para o cálculo das taxas de conversão das espécies combustíveis dominantes na camada limite. A matéria volátil que escapa de uma partícula de carvão, por pirólise, é constituída de vários componentes. Os gases combustíveis comumente identificados são hidrocarbonetos leves e pesados, hidrogênio, monóxido de carbono e cerca de milhares de hidrocarbonetos de cadeia aromática coletivamente chamados de alcatrão. O próprio alcatrão pode sofrer volatilização secundária formando matéria condensável, fuligem,

produtos não condensáveis como, CO, CO₂, hidrocarbonetos leves e muitas outras espécies. Alguns gases não combustíveis oriundos da volatilização primária do carvão são vapor d'água, dióxido de carbono, entre outros. A composição muda de carvão para carvão, bem como de um mesmo carvão sob pirólise em diferentes taxas de aquecimento, temperatura ambiente e pressão. O tamanho da partícula também influencia na composição dos gases liberados. Apesar desta complexidade, algumas tendências comuns podem ser identificadas.

Suuberg et al. (1979) mediram a composição dos voláteis de dois tipos de carvão em condições similares às encontradas em queima pulverizada. Eles observaram que a produção de voláteis aumenta de maneira contínua com o aumento da temperatura. A taxa de aquecimento, contudo, teve efeitos desprezíveis no volume total de voláteis produzidos ou na distribuição dos produtos encontrados, para ambos os carvões. Em temperaturas até 2100 K e taxas de aquecimento mais elevadas, Kobayashi et al. (1976) observaram um aumento na produção de voláteis na pirólise de carvão do tipo lignita e carvão do tipo betuminoso. Os experimentos de Suuberg et al. (1979) foram realizados sob temperaturas da partícula não superiores a 1100 °C, o que explicaria a constância no total de voláteis produzidos em função das baixas taxas de aquecimento. Os voláteis provenientes do carvão lignita consistiam basicamente de CO, CO₂ e H₂O enquanto no caso do carvão betuminoso ocorreu predominância de alcatrão e hidrocarbonetos leves. A pressão e o tamanho da partícula, que normalmente afetam o transporte de massa no interior do sólido, tiveram pouca influência na produção de voláteis oriundos de carvão lignita. Por outro lado, limitações internas no transporte de massa e a ocorrência de reações secundárias, conduziram a uma diminuição na quantidade de alcatrão, um aumento do coque e dos hidrocarbonetos leves, quando a pressão ou o tamanho da partícula sob degradação térmica foram aumentados.

A maioria dos experimentos de volatilização se concentraram no mapeamento de um número reduzido de espécies, a saber, alcatrão (condensável), CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor d'água. Destes, o alcatrão apresenta um problema adicional em função da composição indefinida, e pelo fato de ser quimicamente instável quando submetido a altas temperaturas. Craqueamento do alcatrão pode ocorrer no interior da partícula, durante o processo de transferência para o exterior da mesma, bem como devido à pirólise secundária formando H_2 , C_2H_2 , CO e muitas outras espécies, antes da mistura combustível atingir a zona de chama. Conduzir estudos de combustão com todas as espécies citadas acima seria quase impraticável em função dos custos computacionais. Uma alternativa, conforme adotada por Musarra et al. (1986), seria coletar todos os hidrocarbonetos leves e modelá-los como se fossem unicamente metano. A mesma idéia poderia ser utilizada para os hidrocarboneto pesados. Alcatrão poderia ser tomado como um hidrocarboneto de alto peso molecular (cadeia aromática) com parâmetros físicos e químicos conhecidos. Neste trabalho, alcatrão será representado por benzeno, C_6H_6 e os hidrocarbonetos leves como CH_4 na grande maioria dos estudos. Esta simplificação precisa ser vista com cuidado. Uma vez que a composição dos voláteis não pode ser determinada com grande precisão, parece não existir uma outra alternativa para esta hipótese. Neste trabalho, a composição dos gases provenientes da pirólise do carvão, será uma mistura de CO , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 e H_2O em proporções baseadas nos dados da literatura de pirólise de carvão.

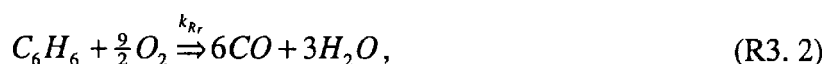
As primeiras medidas de cinética global de queima de voláteis para dois tipos de carvão (lignita e betuminoso), foram reportadas por Shaw e Essenhigh (1988). De grande interesse foi a concordância entre os limites do "loop" de extinção dos voláteis e do "loop" de extinção do CO . Tal concordância dá suporte à idéia de que a cinética do CO é expressivamente importante na queima dos voláteis sob certas circunstâncias. Mais recentemente, Cho et al. (1995) investigaram de maneira experimental a velocidade de

queima de misturas combustíveis com múltiplos componentes derivados de diferentes carvões. Eles afirmaram que os níveis de H_2 e CO governam toda a característica macroscópica da queima da mistura, exceto a temperatura da chama adiabática, apesar da mistura conter muitas outras espécies combustíveis. Mecanismos de reação para o trinômio $CO-H_2-O_2$ incluiria de 10 a 12 espécies comparado com 25 a 26 do mecanismo detalhado de conversão do metano. Uma vez que o tempo computacional é uma grande preocupação, estes mecanismos não podem ser aplicados aqui. Cho et al. (1995) também observaram que se as frações de fuligem, provenientes da pirólise secundária, são baixas, as velocidades de queima de todos os carvões se reduzem a valores típicos daquelas para cadeias de hidrocarbonetos. Como a fuligem não é considerada neste trabalho, o emprego de mecanismos de reação simplificados para a oxidação dos hidrocarbonetos seria suficiente para modelar os processos químicos da mistura combustível reagindo na camada limite de uma partícula de carvão sob pirólise, a luz das simplificações já adotadas.

Westbrook e Dryer (1981) apresentaram um mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos em dois passos. A idéia principal é manter, qualitativamente, a natureza sequencial do processo de oxidação dos hidrocarbonetos, porém evitando qualquer mecanismo detalhado. Isto pode ser feito promovendo-se, primeiro, a oxidação parcial de qualquer hidrocarboneto fornecendo CO no balanço, com a posterior oxidação deste em CO_2 . Além disto, para se reproduzir os apropriados calores de reação e a dependência da pressão no equilíbrio da fração $[CO/CO_2]$, uma reação reversa para a oxidação do CO precisa ser introduzida. A influência da pressão na velocidade de chama de misturas de ar com hidrocarbonetos é razoavelmente compreendida. O aumento da pressão frequentemente reduz a velocidade da chama. As revisões introduzidas por Westbrook e Dryer (1981) aos mecanismos de reação simples tiveram duas grandes preocupações. Melhorias significativas no prognóstico da velocidade de chama numa grande faixa de

razões de equivalência e pressões foram obtidas através do uso de expoentes diferentes para as concentrações do combustível e do oxidante. A velocidade da chama é dependente da concentração do oxidante em misturas pobres e da concentração do combustível em misturas ricas. O somatório dos expoentes fornece a dependência geral da velocidade da chama com relação a pressão.

As reações dos hidrocarbonetos são:



onde as taxas são dadas na seguinte forma

$$k_R = A \exp(-E / RT) [C_n H_m]^a [O_2]^b. \quad (3.1)$$

Os valores das constantes na equação acima são dados na Tabela 3.1.

O segundo passo na conversão dos hidrocarbonetos é a oxidação do CO para formar CO₂ e a reação reversa para o equilíbrio da fração [CO/CO₂] cujas respectivas taxas são



$$k_{R3.3} = 1.0 \times 10^{14.6} \exp(-167.4 \times 10^6 / RT) [CO]^{1.0} [H_2O]^{0.5} [O_2]^{0.25},$$



$$k_{R3.4} = 1.0 \times 10^8 \exp(-167.4 \times 10^6 / RT) [CO_2]^{1.0}.$$

Nas Reações R3.1 e R3.2 a presença de expoente negativo na concentração do combustível (hidrocarboneto), conforme mostra a Tabela 3.1, acarreta um problema adicional. A taxa de destruição do combustível aumenta indefinidamente à medida em que a concentração deste diminui. No código computacional, a taxa é truncada quando a fração mássica do combustível for menor que 1.0×10^{-4} para se evitar que a mesma fique infinitamente rápida.

Tabela 3.1: Constantes nas reações dos hidrocarbonetos.

Combustível	A (kmol/m ³ s)	E (J/kmol)	a	b	Referência
CH ₄	8.3×10^5	125.58×10^6	-0.3	1.3	Westbrook e Dryer (1981)
C ₆ H ₆	2.0×10^{11}	125.58×10^6	-0.1	1.85	Westbrook e Dryer (1981)
CH ₄	1.6×10^{13}	205.58×10^6	0.7	0.8	Dryer e Glassman (1972)

3.2 Reações da Fase Sólida

Os mecanismos associados com a queima do coque são melhores compreendidos do que ambos, a pirólise e a queima de voláteis, conforme apontado por Wen (1979). O material carbônico pode reagir com três principais espécies, O₂, CO₂ e H₂O. A taxa de reação coque-O₂ (oxidação) é várias magnitudes maior do que as reações coque-CO₂ (gaseificação) ou coque-H₂O (gaseificação). Contudo, quando a oxidação do CO nas proximidades da partícula impede o oxigênio de alcançar a superfície do sólido, as reações acima podem ocorrer a taxas comparáveis. A taxa de oxidação do coque, aí incluído o processo de gaseificação, possui muitos fatores limitantes. Primeiro, o oxidante precisa difundir da fronteira do sistema (“bulk”) na direção da partícula. O passo seguinte é um processo de adsorção em que o oxigênio atinge um sítio livre onde reage para formar um produto a ser desorvido numa etapa seguinte. Após este processo de desorção dos produtos, novos sítios livres surgem na parede do sólido. A etapa final

consiste da difusão dos gases dessorvidos na camada limite em volta da partícula. Qualquer destes processos pode ser controlador da taxa de queima, que por sua vez definirá o processo geral de queima do coque. Sendo o carvão um material poroso, é de se esperar que maior superfície interna estará disponível para as reações heterogêneas na medida em que a porosidade aumente. Isto tem uma grande influência na reatividade da partícula. A concentração de sítios ativos é mais ou menos proporcional à área superficial. O tamanho dos poros determinará o modo de difusão em que oxigênio e produtos fluem no interior da partícula.

Walker et al. (1959) sugeriram que o mecanismo que controla a taxa de combustão define três zonas na oxidação do coque. Estas zonas podem ser vistas se o logaritmo da taxa de queima é plotado como uma função do inverso da temperatura da partícula. Zona I é o regime em que a temperatura da partícula é baixa e, conseqüentemente, a taxa de queima também é baixa. A queima da partícula é controlada pela cinética química da reação, uma vez que a difusão interna e externa são muito mais rápidas comparadas com os processos de adsorção/dessorção. A queima ocorre tanto internamente quanto na superfície externa da partícula. O aumento da temperatura conduz a queima para um regime intermediário, Zona II, em que as reações são mais rápidas do que no caso da Zona I. As reações se estendem por uma grande faixa na direção do centro da partícula de coque. Quanto mais rápidas as reações mais curta se torna esta faixa e a penetração de oxigênio é então diminuída. Este regime, é uma transição entre o primeiro, Zona I, e aquele em que a temperatura da partícula é tão alta que a penetração de oxigênio é desprezível. Neste tipo de regime, Zona III, as reações estão limitadas a uma camada de dimensão infinitesimal próxima a superfície da partícula. Portanto, a concentração de oxigênio na superfície da partícula cai efetivamente a zero. A taxa de queima passa a ser limitada pela difusão do oxigênio na camada limite da partícula.

Como um todo, a reatividade da partícula pode ser relacionada a três fatores, (Smith, 1982):

1. A taxa intrínseca de reação química do oxigênio com a superfície interna da partícula (estrutura dos poros).
2. A extensão da superfície interna (porosidade).
3. A extensão com que a difusão do oxigênio no interior dos poros restringe a taxa de reação (difusão nos poros).

Introduzindo se alguns parâmetros físicos, um coeficiente intrínseco para a taxa de reação e um fator de eficiência na formulação da reatividade da partícula, a energia de ativação aparente e a ordem da reação podem ser relacionadas com a verdadeira energia de ativação e a verdadeira ordem da reação, respectivamente. Estes parâmetros podem, posteriormente, ser empregados na determinação da taxa de combustão baseada na superfície externa da partícula. Smith (1982) mostrou que no regime em que a cinética química controla a queima, Zona I, a reatividade da partícula varia com o tamanho desta, apresenta a verdadeira ordem da reação (m) e a verdadeira energia de ativação quando a reatividade intrínseca é expressa na forma de Arrhenius. A partícula queima internamente com densidade decrescente e diâmetro constante. Quando a difusão nos poros e a cinética da reação competem como limitadores na taxa de queima, Zona II, a reatividade é independente do tamanho da partícula e a ordem da reação é $n = (m + 1)/2$. A energia de ativação aparente é metade da verdadeira. Se as reações químicas são rápidas, partículas grandes queimam reduzindo o diâmetro, mas mantendo a densidade. Com as reações químicas ocorrendo de maneira mais lenta, o oxigênio penetra nos poros resultando no simultâneo decréscimo do tamanho da partícula e da densidade. Na Zona III, a aparente ordem da reação é um e a aparente energia de ativação é zero. É preciso ter-se em mente que esses regimes idealizados advêm da necessidade de se isolar as entidades limitantes para um dado problema no sentido de se

expressar o coeficiente da taxa de reação química numa forma global. As características físicas e químicas de uma partícula podem mudar drasticamente no processo de degradação térmica de modo que é muito difícil afirmar qual regime se aplica a uma partícula de coque isolada em queima. Não obstante, os dados relacionados à reatividade estão bem estabelecidos e parece existir uma concordância entre os parâmetros, como será mostrado mais tarde.

O estudo de queima efetuado com parâmetros de cinética química intrínsecos e uma formulação para o transporte difusivo no interior dos poros da partícula é matematicamente muito complexo. O problema foi contornado relacionando-se a taxa de queima do coque com a superfície externa da partícula, conforme proposto por Smoot e Smith (1985). A taxa de queima de uma partícula isolada, em kg/s, é dada por:

$$\dot{s} = v_s W k_r \zeta A_p [C_{i,s}]. \quad (3.2)$$

Algumas constantes para as taxas reação de oxidação e gaseificação podem ser encontradas na Tabela 3.2. As taxas mostradas foram derivadas após impor-se algumas hipóteses simplificadoras. Uma vez que tais simplificações são praticamente as mesmas apresentadas no Capítulo 2, a aplicabilidade de tais reações para a queima do coque se torna imediata.

Recentemente, Mitchell (1987) realizou experimentos para determinar a taxa global de queima de coque também relacionado com a superfície externa da partícula. Em sua formulação, CO é o único produto da oxidação do coque. A taxa de queima em kg/m²s de coque é dada por

$$\dot{s}'' = k_r p_{O_2}^n. \quad (3.3)$$

Na Tabela 3.3, são apresentados alguns valores para as constantes de oxidação de coque proveniente de carvão volatilizado (Eq. 3.3). Pode-se verificar que as constantes abrangem uma vasta gama de pressões.

Tabela 3.2: Constantes cinéticas para oxidação e gaseificação de coque (Hobbs, 1994).

$k_r = A_r T \exp(-E_r/RT_p)$, m/s			
Reação	Grau	A_r (m/sK)	E_r/R
$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO$	todos	2.30	11100
	HVBA ¹	1.03	9010
	HVBC ²	0.50	6310
	SUBC ³	10.4	11200
	Lignita A	1.22	10300
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	todos	589	26800
	HVBA	1160	31200
	HVBC	4890	31300
	SUBC	6190	28900
	Lignita A	3.42	15600

¹ betuminoso com alto teor de voláteis do tipo A.

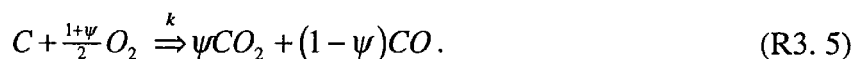
² betuminoso com alto teor de voláteis do tipo C.

³ sub-betuminoso.

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos da oxidação de coque para a Eq. 3.3.

$k_r = A_r \exp(-E/RT_p)$, (kg m ⁻² s ⁻¹)			
Pressão	A_r (kg m ⁻² s ⁻¹ atm ^{-0.5})	E (J/kmol)	Ref.
1	17.8	62.0×10 ⁶	Monson et al. (1995)
5	0.382	14.2×10 ⁶	Monson et al. (1995)
10	0.227	15.9×10 ⁶	Monson et al. (1995)
15	0.098	20.5×10 ⁶	Monson et al. (1995)
1	4.07×10 ³	119.38×10 ⁶	Mitchell (1987)

A oxidação de partículas de coque (Reação R3.5) pode produzir CO ou CO₂ primariamente como indica a seguinte equação



Dióxido de carbono é o principal produto se a temperatura da partícula é baixa. Contudo, na medida em que a temperatura da partícula aumenta acontece uma mudança na direção da supremacia do CO como produto primário. Na queima de coque em elevadas temperaturas, é comum assumir-se que CO é o único produto da reação de oxidação heterogênea. Isto é questionável pois no fechamento do balanço de energia e da massa da partícula em temperaturas de queima próximas de 1660 K, a produção de CO₂ deve ser considerada. A 2000 K, a produção CO₂ torna-se desprezível com domínio quase absoluto na formação de CO. Mitchell et al. (1992) e Monson et al. (1995) determinaram a fração de CO₂ formada em diferentes temperaturas. As constantes calculadas por Monson et al. (1995) se aproximam daquelas calculadas pelo primeiro. A fração de CO₂ formada mostrou-se independente da pressão na faixa de 1 até 15 bar, analisada por Monson et al. (1995). A razão de CO para CO₂ é dada na forma de Arrhenius por

$$\frac{1-\psi}{\psi} = 3 \times 10^8 \exp\left(-276.266 \times 10^6 / RT_p\right). \quad (3.4)$$

Gaseificação do coque na reação com vapor d'água não é considerada neste trabalho, porém, seria facilmente incluída. A reação heterogênea do CO₂ com o coque é



A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de cinética global determinados experimentalmente por Makino et al. (1994) para a queima do grafite.

Tabela 3.4: Parâmetros cinéticos de oxidação de grafite da Eq. 3.2, (Makino et al.,1994).

$k_r = A_r \exp(-E/RT_p)$, (m/s)		
Reação	A_r (m/s)	E_r (J/kmol)
$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO$	2.2×10^6	180×10^6
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	6.0×10^7	279×10^6

É importante se analisar a influência da oxidação homogênea do CO, produto primário da reação heterogênea na superfície da partícula de coque. Três diferentes teorias são usadas no tratamento do problema. A teoria do filme simples parte do princípio que apenas CO é formado na superfície da partícula e será posteriormente oxidado na fase gasosa numa região afastada da partícula de tal forma que o balanço de energia do sólido e o fluxo de O_2 para a partícula não são afetados. Na teoria do modelo de filme duplo, o balanço de energia e o fluxo de O_2 na direção da superfície são afetados pela oxidação homogênea do CO, que ocorre numa região de largura infinitesimal nas proximidades do coque. Uma desvantagem deste modelo é que a concentração de oxigênio é reduzida à zero na frente de chama. Como o oxigênio não atravessa esta zona de chama, o único processo possível de redução do coque é por gaseificação (coque- CO_2). A terceira teoria, do modelo contínuo, assume que a conversão do CO ocorre numa grande região em torno da partícula. Desta forma, se a taxa de reação do CO não for rápida o suficiente para consumir o oxigênio que se difunde na direção da superfície, tanto oxidação como gaseificação do coque podem ocorrer simultaneamente. O modelo contínuo é adotado neste trabalho. O oxidação do CO na camada limite gasosa é governada pela Reação R3.3. O As constantes cinéticas das reações heterogêneas dadas

nas tabelas acima serão empregadas no decorrer deste trabalho. Estas constantes serão adequadamente referenciadas quando necessário.

3.3 Características do Modelo

Uma considerável parte dos trabalhos que tratam a volatilização de partículas de carvão em ambiente oxidativo empregam modelos baseados em processos limites. Na oxidação homogênea dos voláteis é assumido que as reações químicas ocorrem de maneira infinitamente rápida de forma que a taxa de queima dos hidrocarbonetos é limitada por algum outro processo no sistema, normalmente a difusão de oxidante ou combustível. Quando a zona de reação homogênea se estabelece, a concentração de oxigênio na frente de chama cai a zero e assim permanece na direção da partícula. A localização da chama relativa a superfície da partícula é obtida pela razão de estequiometria dos fluxos de combustível e oxidante. Como a composição química dos voláteis não é conhecida, esta simplificação precisa ser vista com muito criticismo. Musarra et al. (1986) reprovaram, de certa forma, a formulação que emprega o conceito de chama de largura infinitesimal para partículas em pirólise. O modelo detalhado apresentado por eles indicou que a queima de material volátil pode se estender por vários diâmetros de partícula. Prognósticos do modelo deste trabalho são mostrados na próxima seção. Comparações entre o modelo aqui proposto e modelo detalhado de Musarra et al. (1986), bem como entre aqueles que assumem chama de dimensão infinitesimal, serão também apresentados. Um caso referência foi escolhido no sentido de se apresentar as características mais importantes do presente modelo.

3.3.1 Resultados do Modelo

A Fig. 3.1 mostra a temperatura superficial transiente e a redução mássica para uma partícula de carvão de 60 μm injetada num gás oxidativo contendo 23.3% de oxigênio e 100 ppm vapor d'água diluído em nitrogênio a 1750 K.

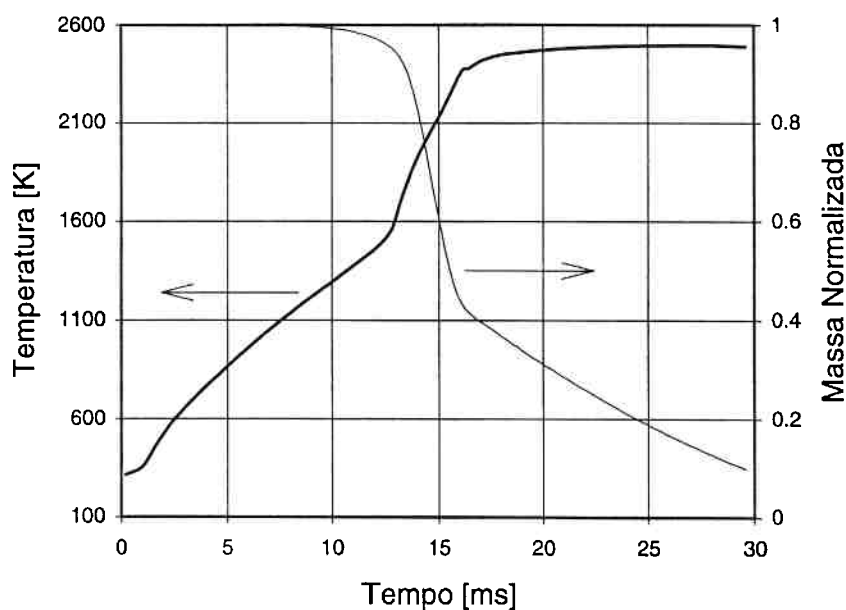


Figura 3.1: Temperatura transiente da superfície da partícula e massa normalizada.

Combinando-se ambas as curvas, os três processos mais importantes que ocorrem na queima de partículas de carvão aparecem de forma clara. Primeiro, antes da volatilização, a partícula é aquecida de maneira permanente por condução de calor da fronteira do sistema bem como por radiação das paredes do reator. Neste estágio, ocorre a ignição heterogênea da partícula, porém a taxa de calor liberado não altera significativamente a temperatura da superfície. Quando a temperatura da superfície da partícula atinge cerca de 1500 K, o fluxo de voláteis é alto o suficiente para sustentar uma frente de chama que envolve o sólido. O calor gerado nesta zona de reação é parcialmente conduzido de volta para a partícula aumentando a taxa de aquecimento da mesma. No final da volatilização, 60% da massa inicial da partícula é liberada. Este

processo de pirólise gasta aproximadamente 7 ms para ocorrer. Finalmente, dá-se início a um estado quase-permanente em que a oxidação do coque prevalece. É importante observar-se que mesmo para uma partícula de 60 μm , tanto a temperatura como a pirólise são espacialmente não uniformes no interior da fase condensada. A Fig. 3.2 mostra a diferença de temperatura entre o centro e a superfície da partícula. Diferenças de temperatura da ordem de 215 K podem ser identificada no tempo de 14 ms, quando 15% da matéria volátil já foi eliminada.

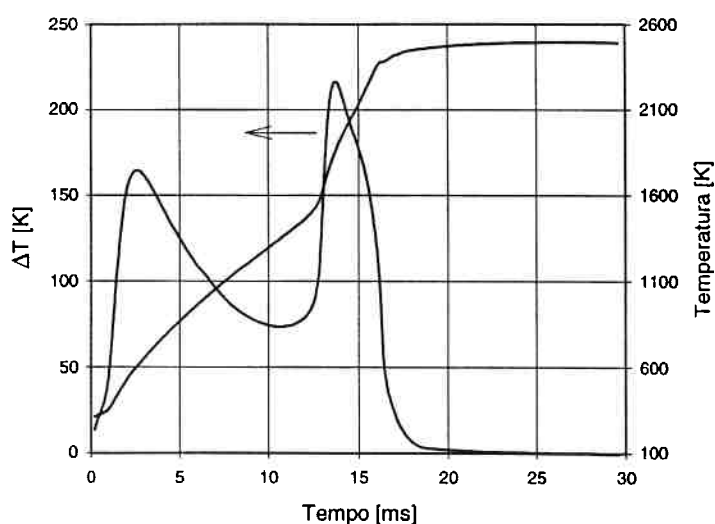


Figura 3.2: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície da partícula.

A Fig. 3.3 mostra a fração mássica transiente de algumas espécies na superfície da partícula para o caso de referência. No tempo de 10 ms, a temperatura da superfície é de aproximadamente 1250 K, bem acima da temperatura de ignição heterogênea da partícula. A temperatura de ignição heterogênea calculada foi de 1010 K. Neste nível de temperatura, a Reação R3.5 fornece CO_2 como produto principal, conforme mostrado na Fig. 3.3. O aumento da fração de CO_2 devido a ignição da fase sólida é acompanhado pelo aumento na concentração de gases combustíveis, principalmente hidrocarbonetos leves. Quando a temperatura da partícula está próxima de 2000 K, é observado um pronunciado aumento na concentração de CO , em decorrência da alteração nas taxas de

CO/CO₂ produzidas pela Reação R3.5. Não obstante, a fração mássica de CO₂ permanece alta devido à difusão dos produtos da região de chama homogênea.

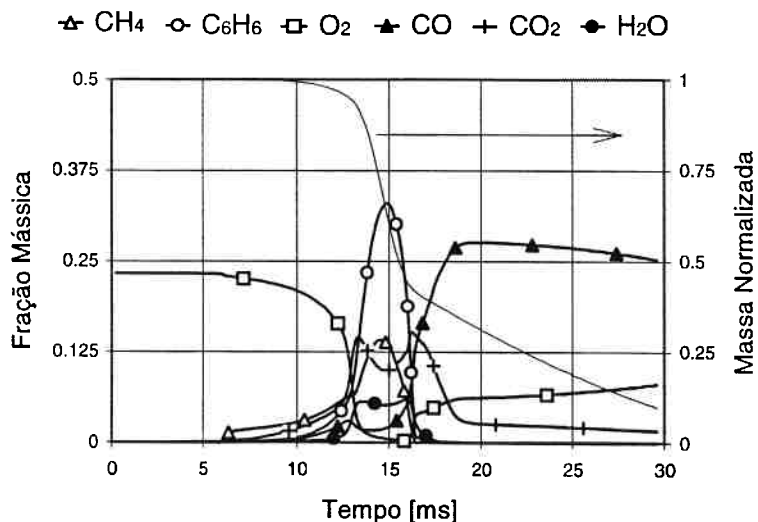


Figure 3.3: Fração mássica calculada das principais espécies na superfície da partícula.

Hidrocarbonetos pesados dominam na superfície da partícula quando a temperatura da mesma é muito alta. É importante se observar que a fração mássica de oxigênio nunca atinge zero na superfície da partícula. Isto caracteriza uma superposição nos processos de volatilização, oxidação, bem como gaseificação da superfície coqueificada. Neste instante, as taxas de oxidação e gaseificação ocorrem em níveis comparáveis, porém promovendo bem menos consumo de massa da partícula do que o processo concorrente de degradação térmica. A diminuição na evolução de matéria volátil é acompanhada por um aumento nas concentrações superficiais de CO e O₂. A fração mássica de CO é aproximadamente 4 vezes maior do que a de O₂. Embora a concentração de oxigênio na superfície da partícula alcance regime permanente, logo após a volatilização ter se completado, a fração mássica de CO aumenta ligeiramente em função do aumento na temperatura desta que, por sua vez, acelera o processo de oxidação heterogênea.

A Fig. 3.4 mostra a distribuição de temperatura na camada limite em diferentes tempos de queima. Em 13 ms, o gás que envolve a partícula está a temperatura uniforme de 2,5

raios da partícula até a fronteira do sistema. Neste momento, a partícula já sofreu ignição heterogênea, uma vez que sua temperatura superficial está acima de 1250 K. Entre 13 e 14 ms a ignição homogênea ocorre conforme é indicado pelo formato da curva. A máxima temperatura observada na camada limite é de 2930 K, no tempo de queima de 17 ms, instante em que a temperatura superficial da partícula está próxima de 2100 K. No tempo de 18 ms, pode-se observar que a chama move-se em direção à superfície da partícula, em função da diminuição do fluxo de voláteis. Em 19,5 ms, quando o fluxo de voláteis está próximo de se extinguir, a zona de reação está praticamente fixada à superfície da partícula e o ponto de temperatura máxima na fase gasosa se desloca para a superfície da mesma. O perfil de temperatura na camada limite indica um decréscimo monótono na direção da fronteira do sistema. Somente neste momento a partícula possui temperatura uniforme. Seguindo-se o pico de temperatura na fase gasosa, é possível se localizar a zona de chama. Do momento em que ocorre ignição homogênea, entre 13 e 14 ms, até aproximadamente 17 ms a zona de chama se afasta da partícula pois ocorre aumento na produção de voláteis. Após 18 ms, a zona de chama move-se no sentido da superfície da partícula já que se estabelece um decaimento no fluxo de gases combustíveis oriundos do processo de degradação térmica do carvão.

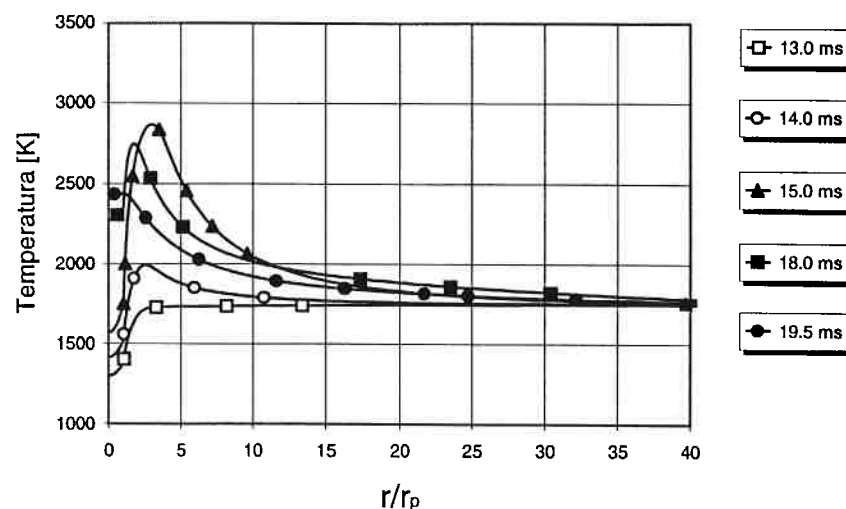


Figure 3.4: Distribuição de temperatura na camada limite para o caso de referência.

A localização da frente de chama obtida pelo modelo proposto (detalhado) é melhor vista na Fig. 3.5 junto com os prognósticos dos modelos de chama de largura infinitesimal usados por Saastamoinen et al. (1993) e Gururajan et al. (1988), este conhecido como DLVC (“Diffusion Limited Volatiles Combustion Model”). A Eq. 3.6 fornece a localização da chama pelo modelo de Saastamoinen et al. (1993):

$$r_f = \frac{\dot{m}_s'' r_p^2 / \rho_g D_g}{\ln(1 + v_v Y_{\infty})}, \quad (3.6)$$

onde

$$\dot{m}_s'' = -\frac{r_p}{3} \frac{d\rho_p}{dt} - \rho_p \frac{dr_p}{dt}. \quad (3.7)$$

A Eq. 3.8 foi apresentada por Gururajan et al. (1988) no cálculo da localização da frente de chama.

$$r_f = \frac{(k_1 + k_2) m_v / (4\pi r_p \rho_g D_g)}{\ln\{1 + (Y_{\infty} / \eta)\}}, \quad (3.8)$$

onde

$$\eta = \frac{32}{k_1 + k_2} \left\{ \frac{k_1 v_1}{W_1} + \frac{k_2 v_2}{W_2} \right\}. \quad (3.9)$$

Os fluxos de voláteis utilizados nas equações acima foram calculados pelo modelo apresentado neste trabalho.

O somatório da fração de calor gerado pelas reações na fase gasosa computado a partir da superfície da partícula na direção da fronteira do sistema fornece o que foi chamado de “90% Calor-gerado” na figura. Esta curva muda abruptamente da superfície para aproximadamente 2 raios da partícula, devido ao início das reações de oxidação do CH₄, no tempo de 7 ms. Estas reações, contudo, acontecem em taxas modestas de maneira que o aquecimento da partícula não é expressivamente alterado. A presença da zona de

reação nas proximidades da partícula, ainda em temperaturas relativamente baixas, se assemelha ao caso de extinção de chama quando esta se propaga na direção de uma parede fria (“wall quenching effects”) o que atrasa a intensificação na oxidação dos gases combustíveis, momento este que se caracterizaria o término do processo de ignição na fase gasosa .

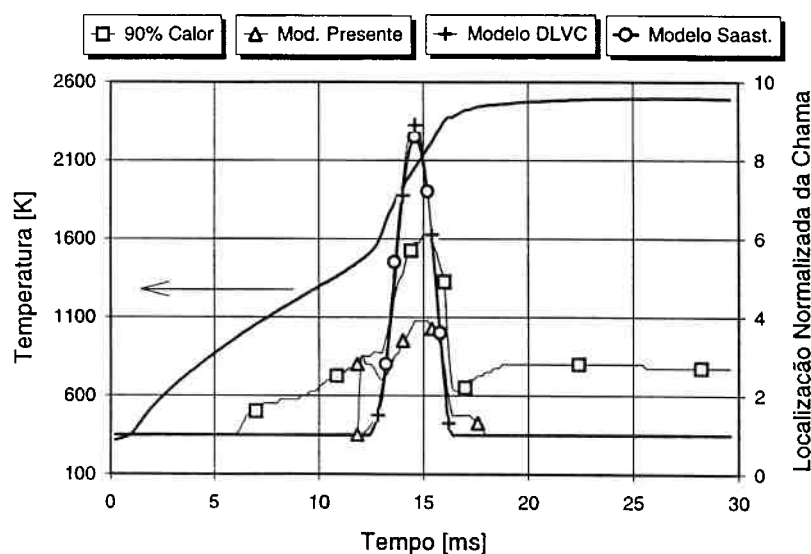


Figure 3.5: Localização da chama obtida pelos modelos simplificados de Saastamoinen et al. (1993) e Gururajan et al. (1988) e pelo modelo detalhado para o caso de referência.

Estas tendências não se alteram até os 12 ms quando as curvas de 90% calor-gerado e máxima temperatura na camada limite, denominada “Modelo Presente”, se interceptam. Isto é exatamente a transição na taxa de oxidação, de lenta para rápida, em outras palavras, ignição completa da fase gasosa. No decorrer do trabalho, ao menos se especificado de outra forma, a localização da chama calculada pelo modelo proposto será dada pela localização da máxima temperatura observada na camada limite. A inclusão da curva “90% Calor-gerado” foi feita com o intuito de se mostrar a extensão desta zona de chama medida a partir da superfície da partícula. Em alguns casos, este calor gerado pelas reações homogêneas nas proximidades da partícula não é suficiente

para compensar as perdas. Conseqüentemente, a ocorrência de ponto de máximo na curva de temperatura entre a superfície e a fronteira do sistema (“bulk”) fica comprometida.

A zona de reação cresce na medida em que a volatilização progride. No momento em que o fluxo de voláteis é máximo, a localização da chama dada pelos modelos simplificados é de aproximadamente 9 raios da partícula, a contar da superfície, enquanto o modelo presente estabelece 6 raios calculados pela curva “90% Calor-gerado” e 4 raios pela localização da máxima temperatura na camada limite (“Modelo-Presente”). O restante do calor gerado na camada limite (10%) se estende por mais 10 raios de partícula em função das taxas de oxidação do CO que são relativamente lentas. Pode ser visto na figura que entre 14 e 18 ms, 90% do calor gerado na fase gasosa ocorre entre a superfície da partícula e 7 raios.

A Fig. 3.6, abaixo, destaca a fração mássica local na camada limite das espécies consideradas.

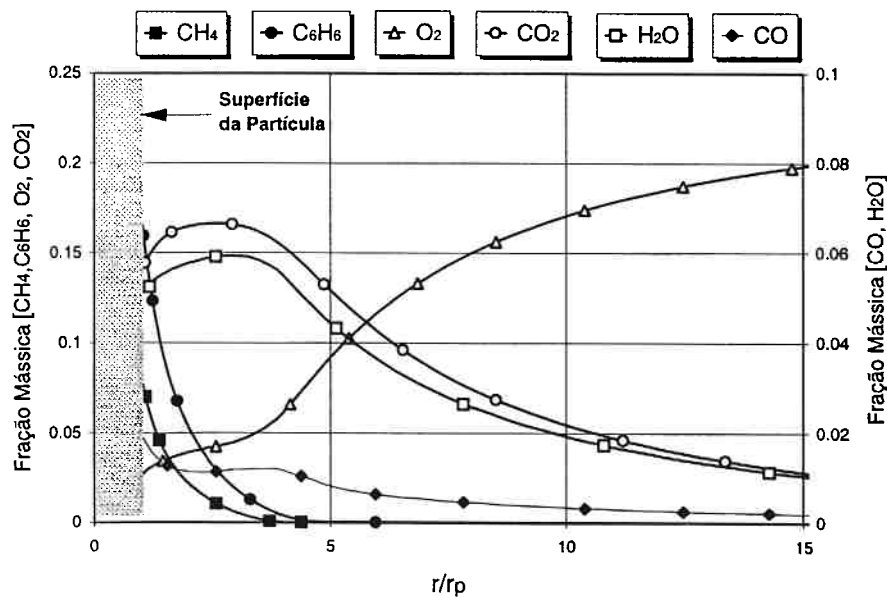


Figure 3.6: Fração mássica de CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₄ e C₆H₆ na camada limite.

Os hidrocarbonetos leves e pesados são oxidados principalmente entre a superfície da partícula e 5 raios. Monóxido de carbono é a principal espécie reagente após esta zona de oxidação primária. Apesar de grande parte do calor ser gerado até 5 raios de partícula, a oxidação do CO se estende ainda por 10 raios da partícula. Conseqüentemente, uma parte considerável de oxigênio é consumida antes de alcançar a região de intensa oxidação dos hidrocarbonetos. Quando a queima do coque prevalece, 90% do calor gerado na oxidação homogênea do CO está localizado entre a superfície da partícula e aproximadamente 3 raios. A localização da chama neste modelo é dada pela localização da máxima temperatura na camada limite conforme observado anteriormente. As curvas apresentam, em geral, um comportamento similar, porém os valores calculados pelo modelo proposto são aproximadamente metade se comparados com aqueles dos modelos simplificados. O ponto de máxima temperatura na camada limite precisa estar entre a superfície da partícula e a região de oxidação do CO que não é infinitesimalmente pequena mas se estende por vários diâmetros de partícula. Quando prevalece a queima do coque, a máxima temperatura na camada limite se encontra na superfície da partícula. Contudo, 90% do calor gerado na oxidação homogênea do CO acontece até 3 raios da partícula enquanto as reações na totalidade se estendem por aproximadamente 14 raios. A fração mássica de oxigênio é reduzida de 0,21, em 14 raios da partícula, para 0,16, a 3 raios da partícula. Conseqüentemente, a aplicabilidade do modelo de filme simples para o caso acima é questionável. As frações mássicas de CO, CO₂ e O₂, na camada limite, estão mostradas na Fig. 3.7 para a fase de queima do resíduo de coque aos 20 ms. Tais resultados estão em acordo com os prognósticos de Mitchell et al. (1990), que empregaram um modelo detalhado na análise da influência da oxidação homogênea do CO nas taxas de queima de partículas de coque. Os resultados mostraram que a conversão do CO se estendeu por aproximadamente 6 raios da partícula, não afetando significativamente a taxa de queima quando a concentração de

oxigênio era inferior à 12% e a temperatura do gás não superior a 1700 K. Contudo, eles concluíram que para os casos em que tanto a temperatura do gás quanto a concentração de oxigênio eram elevadas grandes quantidades de CO_2 se formariam homogeneamente no gás das vizinhanças do sólido.

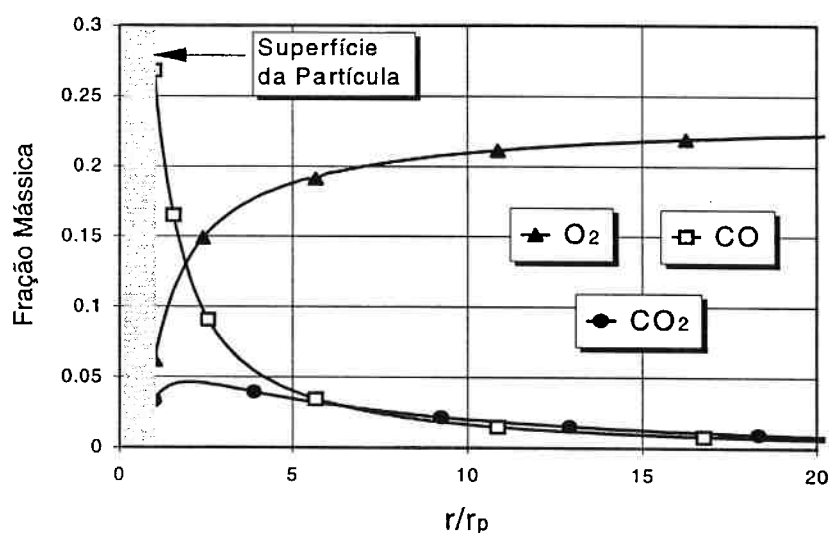


Figure 3.7: Fração mássica de CO , O_2 e CO_2 na camada limite.

Portanto, tanto o fluxo de oxigênio para a superfície, bem como o fluxo de calor seriam substancialmente alterados. Deste modo, a aplicação do modelo de filme simples para estes casos não é possível. Em tais situações, o modelo de filme duplo deve ser evocado, o qual apresenta resultados com relativa confiabilidade.

3.3.2 Comentários

Algumas características do modelo apresentado neste trabalho foram mostradas na seção anterior. O modelo proposto permite uma melhor compreensão dos processos que ocorrem na camada limite de uma partícula de carvão sob queima quando comparado com os prognósticos de modelos simplificados. A quantidade de informação que pode ser obtida é mais expressiva e mais realista se comparada aos modelos limitados por

difusão. Contudo, as tendências são de modo geral similares, como foi mostrado nos cálculos de localização da frente de chama, por exemplo.

A consideração de cinética química infinitamente rápida na conversão dos voláteis precisa ser vista com criticismo pois a zona de reação na realidade se estende por uma região mais ampla. Mesmo quando a volatilização é máxima, oxigênio está presente na superfície da partícula, a despeito dos efeitos do fluxo de Stefan (“Stefan flow effects”) e da zona de reação em volta da partícula. Para o tamanho de partícula analisado, a concentração de oxigênio é muito baixa para causar qualquer efeito nas reações heterogêneas. Em outros casos, contudo, esta concentração pode alterar significativamente a transferência de calor e massa para a superfície do sólido. Nas simulações efetuadas, a partícula não apresentou distribuição uniforme na temperatura mesmo para diâmetros da ordem de 60 μm . Dois picos na diferença de temperatura entre o centro e a superfície da partícula foram observados. O primeiro pico acontece antes da ignição heterogênea. Neste instante, calor está sendo conduzido por difusão através do gás que envolve a partícula. A diminuição na diferença da temperatura indica que a perda de energia da superfície da partícula decresce de tal forma que a ignição heterogênea está próxima de acontecer. O segundo pico, que é mais alto do que o primeiro, acontece no momento em que as reações homogêneas na vizinhança da partícula estão acelerando. Na medida em que o centro da partícula se torna mais aquecido, as taxas de volatilização aumentam promovendo uma intensa oxidação dos hidrocarbonetos na camada limite. A possibilidade de se calcular gradientes de temperatura no interior da partícula e, conseqüentemente, produção local de voláteis, é uma importante característica do modelo detalhado, entre outras já apresentadas.

Após esta apresentação do modelo detalhado e das suas principais características, faz-se necessária então a aplicação deste para o estudo paramétrico da queima de partículas de carvão. Este estudo paramétrico tem efeito no capítulo seguinte.

Capítulo 4

Previsões do Modelo

As características principais do modelo foram apresentadas no Capítulo 3. Neste capítulo, o modelo detalhado será empregado na investigação do comportamento da partícula em queima sob diferentes condições de contorno. A influência de alguns parâmetros empregados nas previsões do modelo será também examinada. A Seção 4.1 apresenta um estudo paramétrico de uma partícula de carvão, de diferentes tamanhos, subitamente introduzida numa variedade de ambientes oxidantes em altas temperaturas. Um estudo paramétrico da ignição da partícula será feito na Seção 4.2. Esta seção é destinada à investigação do tipo de ignição primário, heterogêneo ou homogêneo, que uma dada partícula sofre em uma determinada atmosfera oxidante.

4.1 Estudo Paramétrico do Modelo

Muitos fatores afetam a maneira com que uma partícula queima. A fase de volatilização, embora extremamente rápida, pode alterar substancialmente o modo como o coque será oxidado na seqüência do processo de queima. É sabido que o aumento das taxas de aquecimento e temperatura final da partícula aumentam consideravelmente a produção de voláteis de partículas de carvão sob degradação térmica. Como consequência, do ponto de vista prático, tempos de residência mais curtos permitiriam a construção de combustores menores uma vez que a partícula liberaria mais matéria volátil para ser queimada homogeneamente na fase gasosa. O transporte aerodinâmico de carvão pulverizado distribui partículas de diferentes tamanhos para regiões distintas da chama.

Portanto, o conhecimento de como estas partículas se comportam em ambientes cuja temperatura e a concentração de oxigênio variam sugeriria melhores formas para tais chamas. É também importante mapear o modo de reação que predomina no aquecimento da partícula, se homogêneo ou heterogêneo, num dado ambiente oxidante. Se, por exemplo, o fluxo de voláteis é significativo para estabelecer uma chama envolvendo a partícula sob pirólise, quase certamente o aquecimento da mesma será dominado por estas reações na fase gasosa. Pirólise e oxidação do coque em diferentes taxas podem ocorrer simultaneamente se oxigênio atingir a superfície da partícula. A possibilidade desta sobreposição nos processos promover maior consumo de massa depende de muitos fatores interativos. O modelo de chama de largura infinitesimal, por exemplo, considera que o oxidante na fronteira do sistema não atinge a partícula se a taxa de volatilização deslocar a chama para longe da superfície. Deste modo, a sobreposição na queima cessará imediatamente após a chama ser removida da superfície da partícula. Se, por outro lado, um mecanismo global é utilizado para modelar a queima de voláteis, ocorrerá um atraso até que a superfície seja protegida do ataque do oxigênio devido aos efeitos do fluxo de Stefan, bem como em função da cinética de oxidação destes voláteis. Portanto, em função do tempo em que a sobreposição das reações homogêneas e heterogêneas acontecem, os modelos dariam diferentes resultados. Saastamoinen et al. (1993), baseados em resultados experimentais e previsões teóricas, afirmam que sob certas condições, uma taxa de queima máxima pode ser alcançada para um dado tamanho de partícula. A análise efetuada por eles, contudo, foi baseada em modelo simplificado. Neste estudo paramétrico, a existência deste tamanho ótimo será extensivamente investigada pelo modelo detalhado. O estudo paramétrico é também fundamental para se caracterizar a influência de outros fatores importantes na queima de partículas de carvão. Além disto, o estudo fornecerá meios para se estabelecer as possíveis limitações do modelo implementado neste trabalho. Os

parâmetros mais importantes a serem variados neste estudo são a concentração de oxigênio, a temperatura do gás, os coeficientes cinéticos da pirólise, o calor de combustão dos voláteis, o tamanho da partícula, entre outros. Por agora, a pressão será mantida constante ao nível de uma atmosfera, exceto no estudo paramétrico da ignição da partícula sólida. No capítulo subsequente, a queima de carvão e coque será analisada em pressões médias e altas (até 15 bar) numa grande variedade de composição do gás.

Na seqüência do estudo paramétrico, a ignição de partícula de carvão será examinada neste capítulo. Se uma dada partícula primeiro sofre ignição heterogênea na superfície ou homogeneamente na camada limite é um assunto sob disputa. Espera-se que o modelo detalhado possa dar uma melhor perspectiva no entendimento dos aspectos relevantes da ignição de carvão.

A Tabela 4.1 fornece os dados principais empregados no estudo paramétrico. Como ponto de partida, dados bem estabelecidos encontrados na literatura do assunto serão utilizados. Alterações nestes dados acontecerão posteriormente na medida em que for necessário. Um carvão do tipo betuminoso foi escolhido, para o qual os parâmetros cinéticos da pirólise de Kobayashi et al. (1976) fornecem as taxas de volatilização, a menos se especificado de outra forma. As simulações foram feitas com as hipóteses apresentadas no Capítulo 2.

O calor de combustão do carvão conforme mostrado na tabela abaixo é $30,59 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$. O calor de combustão da soma do Volátil 1 com o Volátil 2 deve ser, portanto, igual ou menor do que aquele. Para se considerar tal limite, o calor de combustão de ambos os hidrocarbonetos, leves e pesados, deve ser corrigido. Entretanto, a correção deve ser aplicada apenas ao primeiro passo da conversão. A soma dos calores de combustão da conversão primária dos hidrocarbonetos seguido da oxidação do CO, que é mantido inalterado, deve ser igual ao calor de combustão do próprio carvão. Um discussão mais

detalhada sobre calores de reação será apresentada mais tarde neste capítulo. Por agora, é assumido que estimativas para os calores de combustão baseados nos dados acima são, em princípio, razoáveis.

Tabela 4.1: Propriedades do carvão, constantes cinéticas e dados gerais.

densidade	1350 kg m ⁻³		
calor de combustão (carvão)	30.59×10 ⁶ J kg ⁻¹		
calor de combustão (coque)	32.82×10 ⁶ J kg ⁻¹		
pirólise (calor envolvido)	1.0×10 ⁶ J kg ⁻¹ (endotérmico)		
análise imediata, %	MV	→	43.8
	CF	→	46.5
	Cinzas	→	3.80
calor de combustão (V ₁) $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO + 2H_2O$	12.7×10 ⁶ J kg ⁻¹		
calor de combustão (V ₂) $C_6H_6 + \frac{9}{2}O_2 \Rightarrow 6CO + 3H_2O$	8.0×10 ⁶ J kg ⁻¹		
calor de combustão (CO) $CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$	10.6×10 ⁶ J kg ⁻¹		
composição de V ₁	100% massa CH ₄		
composição de V ₂	25% massa CH ₄		
	75% massa C ₆ H ₆		
parâmetros cinéticos da pirólise, Kobayashi et al. (1976).	$\alpha_1 = 0.3$		$\alpha_2 = 0.8$
	$B_1 = 2.0 \times 10^5$	s ⁻¹	$B_2 = 1.3 \times 10^7$
	$E_1 = 104.6 \times 10^6$	J kmol ⁻¹	$E_2 = 167.4 \times 10^6$
parâmetros cinéticos da pirólise, Gat et al. (1983).	$\alpha_1 = 0.4$		$\alpha_2 = 1.0$
	$B_1 = 2.25 \times 10^4$	s ⁻¹	$B_2 = 2.85 \times 10^5$
	$E_1 = 117.2 \times 10^6$	J kmol ⁻¹	$E_2 = 139.8 \times 10^6$
parâmetros cinéticos da pirólise, Ubhayakar et al. (1976).	$\alpha_1 = VM$		$\alpha_2 = 2VM$
	$B_1 = 1.34 \times 10^5$	s ⁻¹	$B_2 = 1.46 \times 10^{13}$
	$E_1 = 74 \times 10^6$	J kmol ⁻¹	$E_2 = 251 \times 10^6$
$C + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO$	$k = 2.3T \exp(-11100 / T_p)$, m s ⁻¹		
$C + CO_2 \Rightarrow 2CO$	$k = 589T \exp(-2680 / T_p)$, m s ⁻¹		

4.1.1 Influência do Tamanho da Partícula

Os processos identificados na queima de carvão pulverizado são fortemente afetados pelo tamanho da partícula. Por exemplo, o período inicial de aquecimento será mais longo na medida em que a partícula aumenta de tamanho. O calor conduzido da fronteira do sistema aquece melhor partículas pequenas do que a radiação, enquanto para partículas grandes a relativa importância entre os meios de aquecimento pode mudar substancialmente. Para um dado tamanho de partícula, se a taxa de volatilização for suficientemente alta, uma frente de chama se estabelecerá nas proximidades da superfície do sólido. No caso de partículas pequenas, esta frente de chama se posicionará muito próximo da superfície do sólido promovendo um melhor aquecimento deste que, por sua vez, queimará em temperaturas mais elevadas.

A influência do tamanho da partícula na queima de carvão tem sido estudada por muitos investigadores. Howard e Essenhigh (1966) afirmaram que em condições de rápida evolução de voláteis, partículas maiores que 65 μm são circundadas por uma zona de reação na fase gasosa, que não está fixada à superfície do sólido. Partículas na faixa de 15 a 65 μm experimentarão reações homogêneas e heterogêneas ocorrendo simultaneamente. E, finalmente, partículas menores que 15 μm queimam predominantemente por reações heterogêneas. Nos experimentos efetuados, as partículas foram submetidas a um ambiente em que a temperatura média da chama era em torno de 1550 K. Os autores, contudo, não pesquisaram se estas conclusões podem ser aplicadas para outras situações de queima. As previsões teóricas foram extraídas de modelos simplificados. Shadman e Cavendish (1980) afirmaram que ocorre uma mudança dramática nas taxas de queima de partículas de carvão a medida em que o tamanho é aumentado. Eles empregaram um modelo contínuo mas o mecanismo adotado para a oxidação dos voláteis era muito simples.

As figuras 4.1a, 4.1b, 4.1c e 4.1d mostram a massa normalizada e a temperatura transientes da partícula para quatro diferentes tamanhos, 20, 40, 60 e 80 μm , respectivamente. Está claro que as queimas decorreram de maneira bastante distinta. Contudo, o tempo para se queimar 90% da massa inicial é próximo de 80 ms para os três primeiros casos mostrados. A sobreposição dos modos de queima homogêneo e heterogêneo acontece, em diferentes níveis, para as partículas de 20, 40 e 60 μm . Na medida em que o tamanho da partícula aumenta, os processos de volatilização do carvão e oxidação do coque ocorrem de maneira mais seqüencial. Para uma partícula de 80 μm os dois estágios são bem caracterizados. Uma vez que a partícula volatilizou em altas temperaturas, o fluxo de voláteis sustentou uma zona de reação intensa nas vizinhanças da partícula. Toda a matéria volátil foi aproximadamente desenvolvida em cerca de 20 ms. Para a partícula de 60 μm , o tempo de pirólise foi de aproximadamente 40 ms. As partículas menores (20 e 40 μm) por outro lado gastaram o tempo equivalente a 90% da queima para desenvolver a matéria volátil dada pela análise imediata (MV). O modelo de volatilização empregado favorece o aumento na produção de voláteis caso a temperatura da partícula seja elevada, através da reação com alta energia de ativação. Portanto, a massa liberada como gás de pirólise pelas partículas maiores aumenta devido a maior produção de voláteis que, por sua vez, aumenta a fração de massa que queima homogeneamente na camada limite. Apesar de o modelo não trabalhar com reações intrínsecas na queima do coque, é sabido que a produção extra de voláteis aumenta a porosidade do coque remanescente que pode acarretar melhoria na reatividade da partícula volatilizada. Se a estrutura porosa é substancialmente alterada, pode ocorrer fragmentação da partícula que, igualmente, teria efeitos práticos positivos.

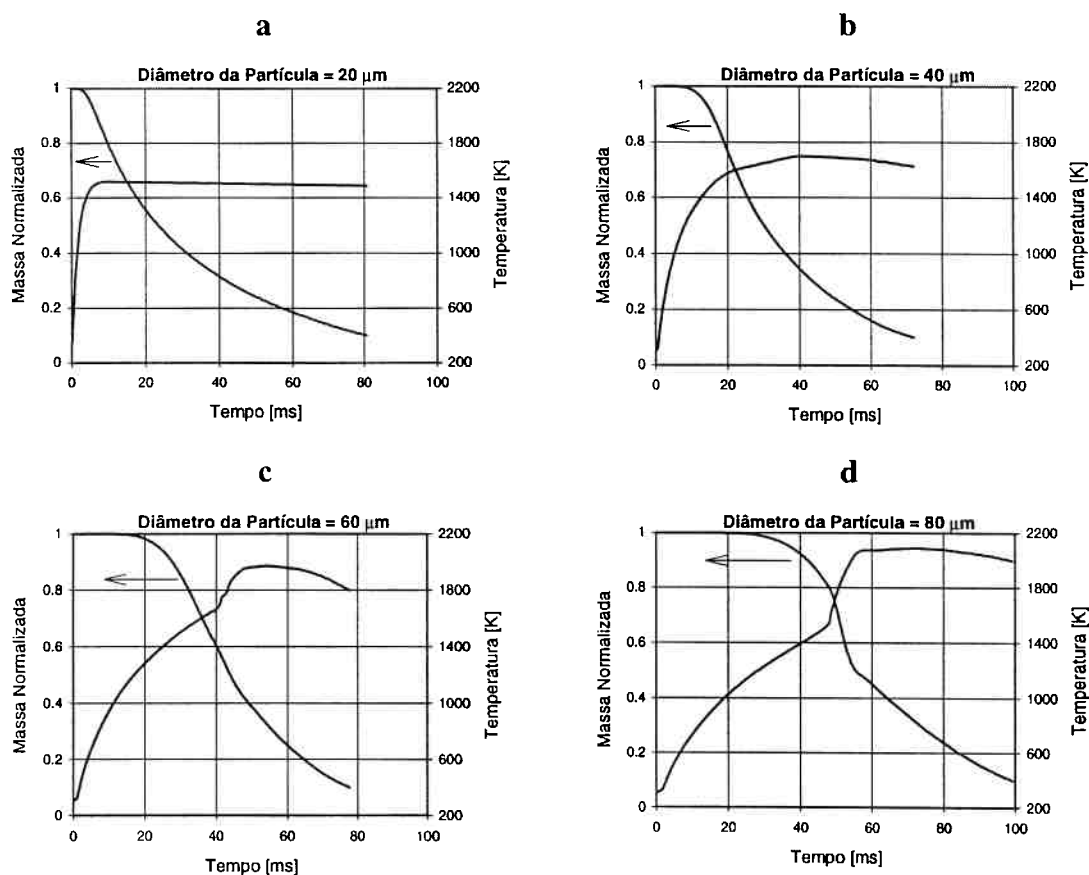


Figure 4.1: Temperatura e massa normalizada transientes para diferentes partículas queimando em gás oxidante com 23,3 % em massa de O_2 a 1400 K.

O comportamento das partículas sob queima pode também ser analisado por intermédio da localização normalizada da chama (r_f / r_p) conforme apresentado no Capítulo 3. As curvas representam a localização da chama infinitesimal de dois modelos simplificados (Modelo de Saastamoinen e Modelo DLVC), a localização da máxima temperatura na camada limite (Modelo Presente) e a extremidade da região onde se encontra 90% do calor gerado na camada limite (90% Calor).

A Fig. 4.2a mostra as curvas citadas para uma partícula de $20 \mu\text{m}$ queimando em gás oxidante com 23,3 % em massa de O_2 a 1400 K. A partícula de $20 \mu\text{m}$, conforme mostrado pela figura, não estabelece uma zona de reação intensa na fase gasosa devido a baixa concentração da mistura combustível. As reações acontecem predominantemente na superfície do sólido. A curva 90% calor indica que a energia gerada na fase gasosa se

concentra próximo à partícula atingindo 2,3 raios entre 5 e 55 ms. Esta zona de reação é dominada pela conversão primária dos hidrocarbonetos. O CO produzido difunde-se para ser oxidado em alguma região afastada da partícula, se as condições permitirem. O principal produto da reação heterogênea é o CO₂, em virtude da baixa temperatura da partícula. A temperatura da partícula em que a produção de CO seria dominante é aproximadamente 1800 K ou acima deste valor. Após toda matéria volátil ter se desenvolvido, as reações estão concentradas na superfície da partícula, a fração mássica de O₂ é efetivamente a mesma da fronteira gasosa (atmosfera do reator) e, conseqüentemente, a taxa de queima do coque é limitada pela cinética das reações heterogêneas. A Fig. 4.2b mostra a localização da chama para uma partícula de 40 µm. Embora as curvas para a temperatura e a massa normalizada sejam um pouco semelhantes àquelas obtidas para a partícula de 20 µm, as reações da fase gasosa acontecem de maneira distinta, no estágio de queima do coque. Para esta partícula, as reações heterogêneas produzem suficientes quantidades de CO para estabelecer uma zona de reação homogênea afastada da superfície. Esta zona de reação, dada pela curva 90% Calor se estabiliza em 2,8 raios de partícula após atingir um pico em 3,5 raios de partícula. A concentração de hidrocarbonetos é também muito baixa para o estabelecimento de uma zona de reação homogênea se calculadas pelos modelos simplificados. A curva de 90% Calor na fase de pirólise indica uma zona de reação homogênea de comportamento transiente com um pico em 3,5 raios da partícula, entre 5 e 40 ms, embora a máxima temperatura na camada limite esteja localizada na superfície da partícula conforme mostrado pela curva Modelo Presente. A queima de voláteis ocorre de maneira lenta. As Fig. 4.2c e 4.2d mostram a evolução da queima de partículas com 60 e 80 µm de diâmetro, respectivamente. A localização da chama obtidas pelos modelos simplificados indicam uma zona de reação intensa na conversão

dos hidrocarbonetos para ambos os casos, porém, para a partícula de 60 μm , a chama não se afasta significativamente da superfície.

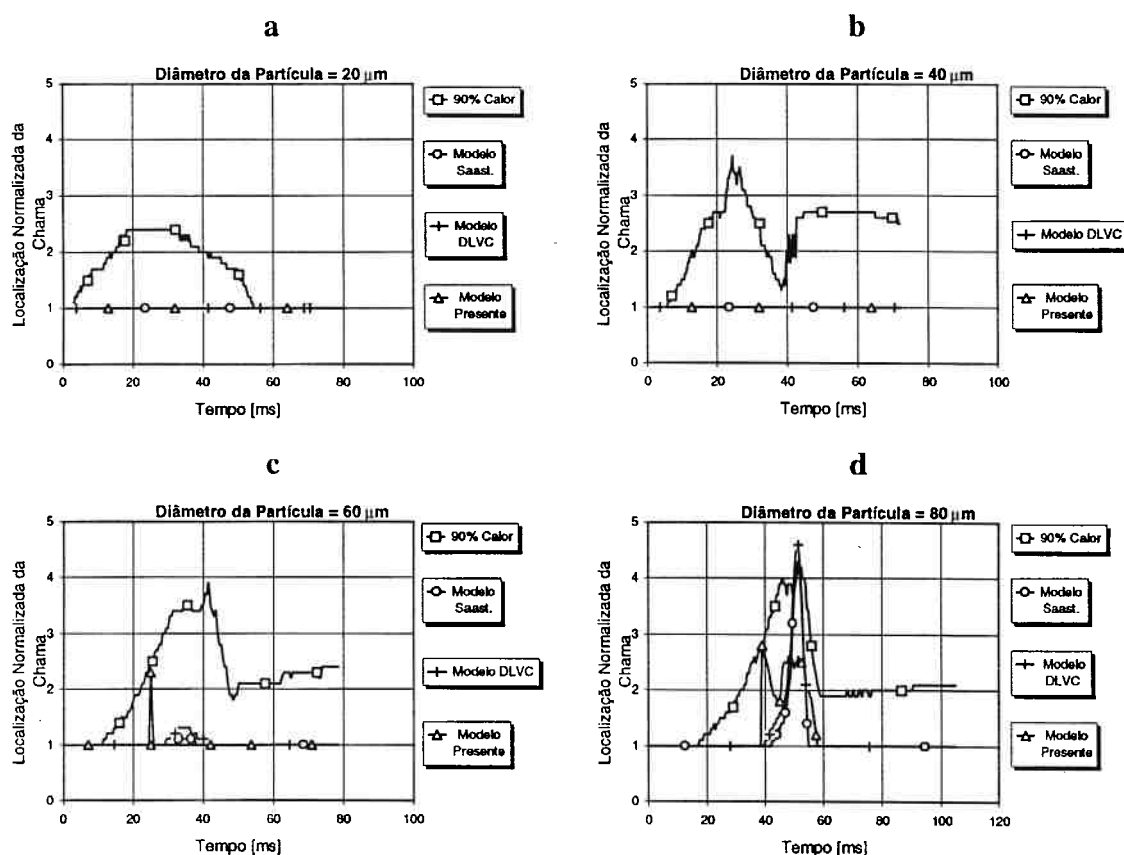


Figure 4.2: Localização normalizada da chama para diferentes partículas queimando em gás oxidante com 23,3 % em massa de O_2 a 1400 K.

Os cálculos obtidos pelo modelo presente (máxima temperatura) indicam que a chama está fixada na superfície da partícula. No caso da partícula maior, porém, a zona de queima dos hidrocarbonetos move-se da superfície da partícula até 2,5 raios, no período de máxima volatilização, como pode ser visto na Fig. 4.2d. A zona reação dada pela curva de 90% Calor coincide, no tempo próximo ao fluxo máximo de voláteis, com aquelas dadas pelos modelos simplificados. Na fase de queima do coque, o CO produzido reage na fase gasosa de maneira semelhante para as partículas de 40, 60 e 80 μm . Nota-se que a zona de produção de calor pela queima homogênea do CO se aproxima da superfície da partícula na medida em que o diâmetro desta aumenta.

A Fig. 4.3 apresenta a distribuição de temperatura na camada limite para os casos sob investigação. Os tempos de queima escolhidos foram aqueles em que a taxa de volatilização é aproximadamente a máxima em cada tamanho de partícula examinado. Intensa zona de reação na fase gasosa acontece apenas para a partícula de 80 μm . Em outras palavras, o perfil de temperatura apresenta um ponto de máximo na camada limite, conforme mostrado na Fig. 4.2d pela curva Modelo Presente. Para as partículas menores, o aquecimento do sólido é predominantemente função das reações heterogêneas. No caso da partícula de 60 μm , a queima procede no limite de desgarrar a chama da superfície da partícula.

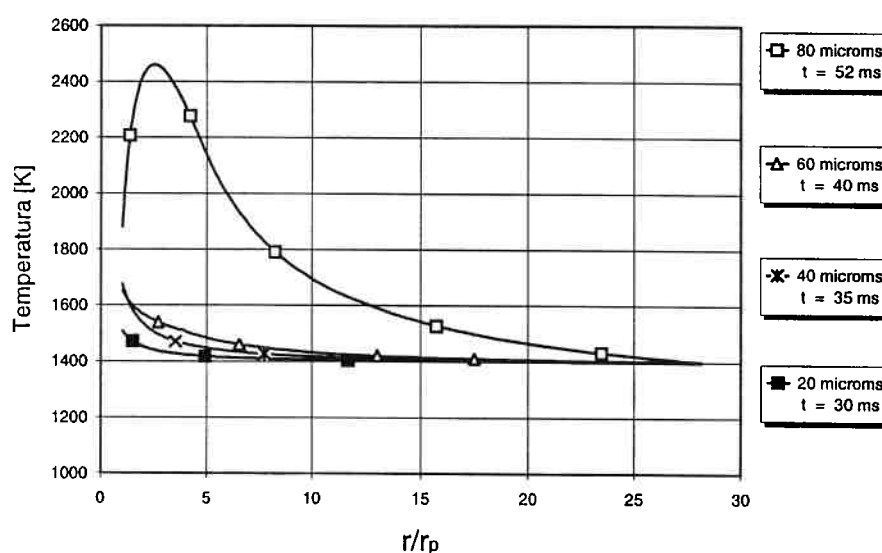


Figure 4.3: Distribuição de temperatura na camada limite para diferentes diâmetros de partícula sob volatilização num gás contendo 23,3% em massa de O_2 a 1400 K.

Neste momento, é importante lembrar que, após apresentada a distribuição de temperatura na camada limite, calculada pelo modelo detalhado, e na ausência de dados experimentais para esta região, as comparações devem se apoiar nos aspectos qualitativos do problema. Esta ausência de informações, contudo, não é absoluta e algumas observações experimentais pode ser empregada de maneira proveitosa. Timothy et al. (1986) conduziram trabalhos experimentais em queima de carvão

combinando a técnica de fotografia de alta velocidade e pirometria a duas cores. O pico de temperatura medido apresentou uma distância máxima de 5 raios da partícula, afastado da superfície. A maioria dos experimentos mostrou que a chama estava localizada na faixa de 1 a 5 raios de partícula, de certa forma independente da pressão parcial do oxigênio no gás. Tais resultados estão em discordância com os prognósticos dos modelos de chama de largura infinitesimal, que são de certa forma bastante sensíveis à pressão parcial do oxigênio, e às constantes da cinética química da pirólise do carvão. Localização de chamas da ordem de 40 raios da partícula podem ser vistos na literatura que trata do assunto. Os resultados apresentados acima são portanto razoavelmente promissores para os prognósticos obtidos pelo modelo detalhado.

A Fig. 4.4 mostra o tempo de queima de 90% da massa inicial (90% Queima) bem como a temperatura da partícula para uma variedade de diâmetros, onde a atmosfera oxidante continha 23,3% em massa de O_2 a 1400 K. Na medida em que o tamanho da partícula aumenta, a temperatura da queima se torna mais alta aproximando-se de um valor assintótico na casa de 2100 K. O tempo de queima de 90% da massa original, contudo, aumenta consideravelmente para casos acima de 120 μm . A curva apresenta um valor mínimo para partículas próximas de 50 μm . Portanto, nas condições em que as partículas foram queimadas, um diâmetro ótimo seria 45 μm se o parâmetro mais importante fosse o tempo total de queima. Não obstante, o diâmetro recomendado seria entre 50 e 80 μm uma vez que o tempo de queima nesta faixa é próximo do tempo obtido para o tamanho ótimo, porém a queima acontece em temperaturas mais elevadas. Conseqüentemente, é esperado um aumento na reatividade das partículas e a ignição seria, por suas vez, facilitada.

Partículas da ordem de 80 μm atingem 2000 K na fase de queima do coque, enquanto no caso do tamanho ótimo a oxidação do coque acontece em temperaturas próximas de

1600 K. O tempo total de combustão pode ser dividido entre aquecimento e queima da partícula. Baseado nisto, a partícula gasta aproximadamente 16 ms para ter sua temperatura de superfície igualada aquela da fronteira do sistema (reator). Após esta etapa, são necessários mais 50 ms para a partícula queimar 90% da massa original.

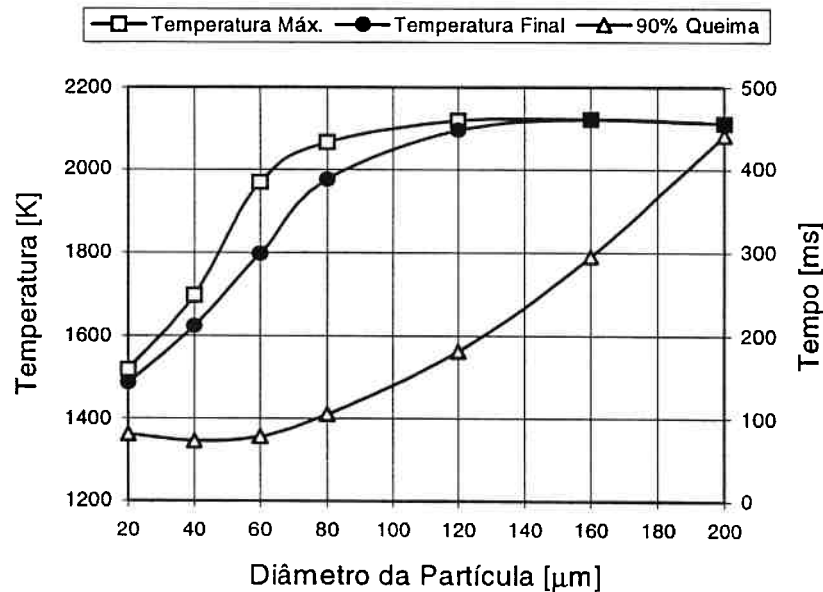


Figure 4.4: Temperatura (máxima e final) e o tempo 90% queima para diferentes tamanhos de partícula sob volatilização num gás a 1400 K contendo 23,3% de O_2 .

No caso de uma partícula de 80 μm , em que o diâmetro é duas vezes maior que a anterior, o primeiro ponto (1400 K) é alcançado em aproximadamente 40 ms enquanto que são necessários mais 60 ms para se queimar 90% da massa inicial. A massa da partícula que foi consumida até o momento em que a temperatura da superfície se iguala aquela da fronteira é praticamente a mesma para ambos os casos. Então, pode se concluir que grande parte na queima de partículas maiores é gasto no aquecimento. Após a ignição na fase gasosa, os tempos de queima são bastante similares.

As reatividades superficiais para as partículas 20 e 80 μm de diâmetro estão apresentadas na Fig. 4.5. Na seqüência, a Fig. 4.6 mostra as mesmas reatividades superficiais para partículas maiores, tais como 120 e 200 μm de diâmetro. As curvas

representam os regimes de queima dos voláteis bem como do coque. Está claro que a reatividade combinada é mais elevada para a partícula de 80 μm . Saastamoinen et al. (1993) afirmaram que existe a possibilidade de partículas menores queimarem por um tempo mais longo se comparadas com outras maiores em ambientes a temperatura relativamente baixas. Saito et al. (1987) mediram as taxas de queima superficiais de partículas isoladas num reator de fluxo laminar. Eles observaram que o aumento no tamanho da partícula é acompanhado do aumento na reatividade superficial. Os prognósticos do modelo para carvões similares indicam, paradoxalmente, a existência de reatividade superficial máxima na faixa dos diâmetros calculados.

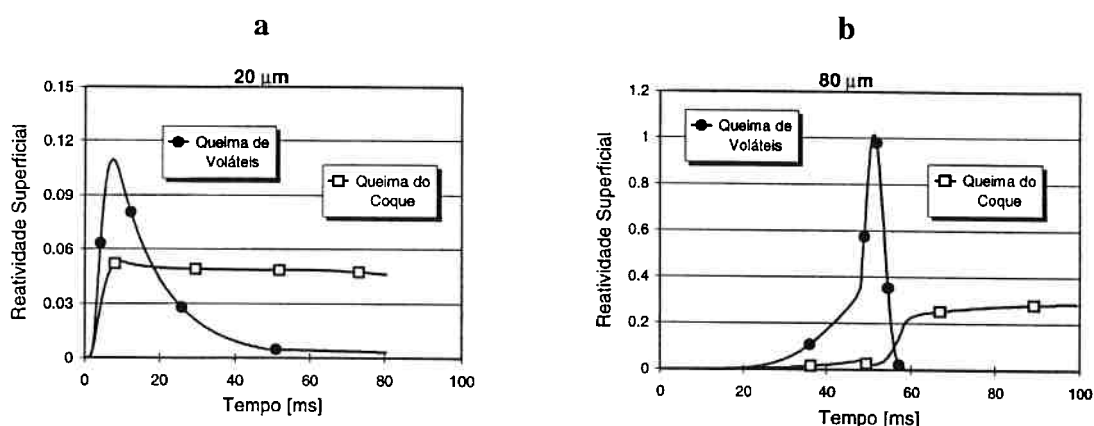


Figure 4.5: Reatividade superficial transiente ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) para partículas queimando em gás contendo 23,3% em massa de O_2 a 1400 K. Partículas de diâmetro 20 e 80 μm .

Contudo, Saito et al (1987) também mediram mudanças no tamanho da partículas na fase de volatilização. Eles observaram um pequeno aumento no tamanho a partícula, no caso de queima de grandes partículas (127 μm). Após este ligeiro aumento, eles detectaram um diminuição substancial no tamanho das partículas o qual eles afirmaram ter sido causado por fragmentação. Além disto, o tamanho das partículas imediatamente após volatilização se aproximava daquelas que originariamente iniciavam volatilização com tamanho médio de 49 μm . Isto significa que a queima do coque remanescente aconteceu com partículas de tamanho comparáveis. Para ambos os casos, a reatividade superficial deveria apresentar valores

similares. A reatividade superficial determinada experimentalmente para as partículas grandes (127 μm) foi de $8,2 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2\text{s}$, enquanto que as menores (49 μm) queimaram heterogeneamente à taxas de $5,1 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2\text{s}$. Para partículas menores que 44 μm a taxa de queima superficial determinada foi de $2,8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2\text{s}$. Pode se observar então que as partículas maiores queimam à taxas mais próximas daquelas de 50 μm do que as de 44 μm , a despeito da grande disparidade no tamanho inicial.

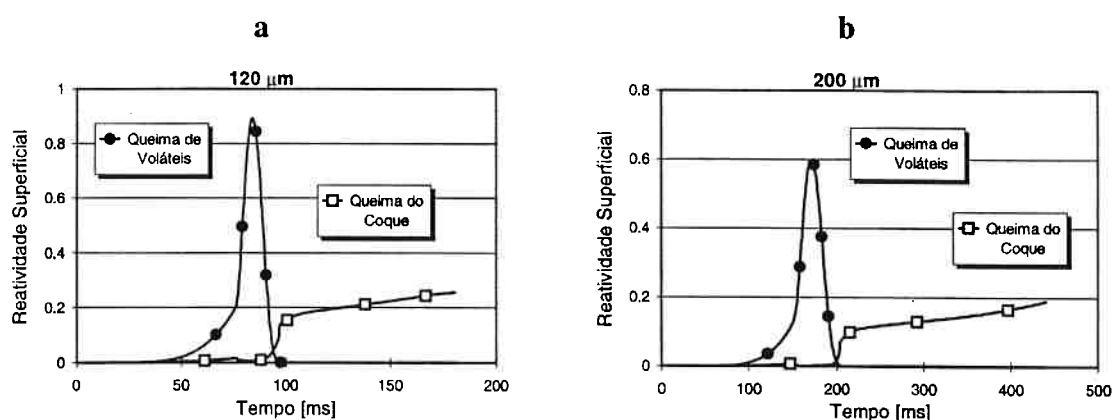


Figure 4.6: Reatividade superficial transiente ($\text{kg/m}^2\text{s}$) para partículas queimando em gás contendo 23,3% em massa de O_2 a 1400 K. Partículas de diâmetro 120 e 200 μm .

A maior taxa de combustão deve ser devido à diferenças na temperatura da partícula, alcançadas após volatilização, e não devido ao tamanho destas. É importante lembrar que no trabalho experimental, as partículas são distribuídas numa ampla faixa de tamanhos, o que poderia mascarar a existência de reatividade máxima para um dado tamanho, conforme calculado pelo modelo. Uma vez que o modelo presente assume que as partículas retêm a integridade física, é difícil se comparar as taxas, na forma mostrada por Saito et al. (1987), com aquelas obtidas pelo modelo. A queima do coque é mais constante. Na medida em que o tamanho da partícula aumenta, a reatividade do coque se mostra mais transiente. A reatividade aumenta com a diminuição no tamanho da partícula, embora a temperatura também decresça. O modo de queima se altera para um controlado pela cinética. Se a difusão não influencia na taxa de queima, a fração mássica de oxigênio na superfície deve aumentar na medida em que a

queima progride. A fração mássica transiente de oxigênio é mostrada na Tabela 4.2. O aumento na fração mássica de oxigênio na superfície é maior quanto menor for a partícula. Para tamanhos maiores, contudo, as alterações não são tão consideráveis e podem ser observadas apenas entre os níveis de queima de 30 e 10%.

Tabela 4.2: Fração mássica de O_2 em diferentes níveis de queima para três tamanhos de partícula.

Queima - m/m_0	200 μm	120 μm	80 μm
0.5	.049	.054	.02
0.3	.045	.064	.08
0.1	.057	.08	.12

Pode-se concluir então que tanto as taxas de cinética química quanto as de difusão do oxidante controlam a queima do coque, embora, para as partículas de pequeno tamanho, a difusão de oxigênio na camada limite seja mais rápida e, conseqüentemente, o efeito no regime de queima seja mais ameno.

A influência do tamanho da partícula na taxa de queima será investigada agora para dois níveis de temperatura do gás, primeiro, acima de 1400 K e, na seqüência, abaixo deste valor. A Fig. 4.7 destaca a temperatura da partícula e o tempo 90% queima para a combustão de diferentes tamanhos de partícula num gás a 1600 K contendo 23,3% em massa de O_2 . Na medida em que o tamanho aumenta, ambos, a temperatura máxima e a temperatura final também aumentam. Aumentando-se o diâmetro da partícula de 10 até aproximadamente 30 μm , faz com que o tempo de queima aumente a um razão quase constante. O mesmo comportamento é observado entre 40 e 60 μm . Contudo, a curva mostra uma ligeira constância no tempo de queima para partículas entre 35 a 40 μm de

diâmetro. A pequena diferença no tempo é função da temperatura mais elevada na fase de volatilização.

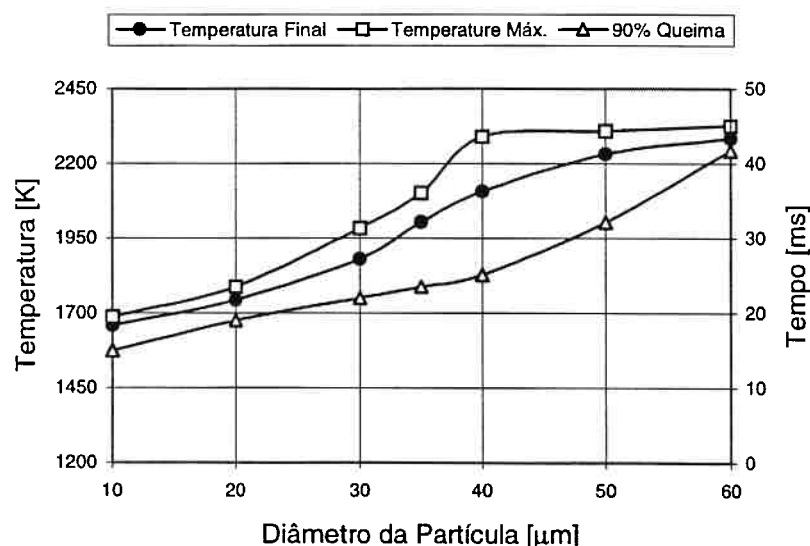


Figura 4.7: Temperatura (máxima e final) e o tempo 90% queima para diferentes tamanhos de partícula sob volatilização num gás a 1600 K contendo 23,3% de O_2 .

Esta transição estabelece os limites em que as reações homogêneas e heterogêneas acontecem em estágios sucessivos. A curva denominada “Temperatura Final” mostra a temperatura da partícula quando a queima atinge 90% da massa inicial. Outra informação importante pode ser extraída da Fig. 4.7 comparando-se as duas curvas de temperatura. Para partículas menores, a curva de temperatura máxima e a temperatura nos 90% de queima são quase as mesmas. A diferença entre essas curvas aumenta até partículas próximas de 40 μm em diâmetro. Então, a diferença passa a ser desprezível para partículas em torno de 60 μm . Uma vez que as partículas são pequenas e a temperatura não é tão alta, pode se concluir que a queima do coque é limitada pela cinética química das reações heterogêneas. Para partículas maiores que 60 μm , a queima indica um tendência a ser limitada por ambos, cinética química e difusão do oxigênio, eventualmente mais na direção do último uma vez que a temperatura final da partícula

aumenta assintoticamente para o valor da máxima, que é quase constante para tamanhos superiores a 40 μm .

Reatividades de partículas de carvão foram estudadas por Shadman e Cavendish (1980), para os quais eles empregaram um modelo contínuo para a oxidação dos gases combustíveis na camada limite de uma partícula em volatilização. Todas as reações da fase gasosa foram agrupadas no sentido de se empregar parâmetros de oxidação do CO na combustão dos voláteis. Eles afirmaram a existência de dois regimes de queima para partículas pequenas e grandes com uma transição entre os tamanhos. Nos cálculos efetuados por eles foi estabelecido, para os mesmos valores de temperatura e composição do gás indicado na Fig. 4.7, uma mudança brusca nas taxas de queima para tamanhos de partícula entre 30 e 60 μm . Tal transição foi explicada pela presença de um pico de temperatura em volta de partículas maiores, o que não ocorreu com as menores. Cálculos do modelo presente indicam as mesmas tendências, porém com uma faixa mais estreita para a transição no modo de queima. Da Fig. 4.7 pode se observar que a transição ocorre entre 35 e 40 μm . Esta transição pode também ser vista nas Fig. 4.8a e 4.8b onde a reatividade superficial transiente da partícula é plotada em função do tempo. Em ambos os casos, a queima de voláteis e do coque ocorrem simultaneamente, embora com menos intensidade para a partícula grande. A reatividade da queima de voláteis é duas vezes superior para o caso da partícula maior, enquanto a queima do coque decorre de maneira mais similar. Para diâmetros maiores, o processo é mais constante. As reatividades das partículas de 60 e 100 μm (não incluídas na figura) foram também calculadas. No estágio de volatilização, o pico na reatividade é aproximadamente 2 $\text{kg/m}^2\text{s}$ para 60 μm e 0,8 $\text{kg/m}^2\text{s}$ para 100 μm . A reatividade na queima do coque foi de 0,45 e 0,2 $\text{kg/m}^2\text{s}$ para as partículas de 60 e 100 μm , respectivamente. Pode se concluir que a reatividade possui um ponto de máximo, sob as mesmas condições de queima, para partículas na faixa de 35 a 100 μm .

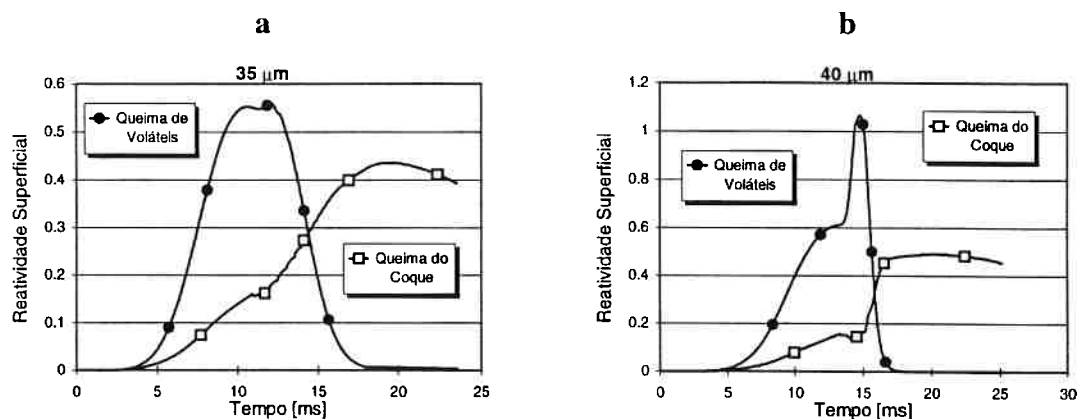


Figure 4.8: Reatividade superficial transiente ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) para partículas queimando em gás contendo 23,3% em massa de O_2 a 1600 K. Partículas de diâmetro 35 e 40 μm .

Finalmente, a queima de diferentes tamanhos de partícula em ambientes com relativa baixas temperaturas é analisada. Os resultados estão apresentados na Fig. 4.9 para seis diâmetros compreendidos no intervalo de 60 a 200 μm para uma temperatura do gás de 1200 K.

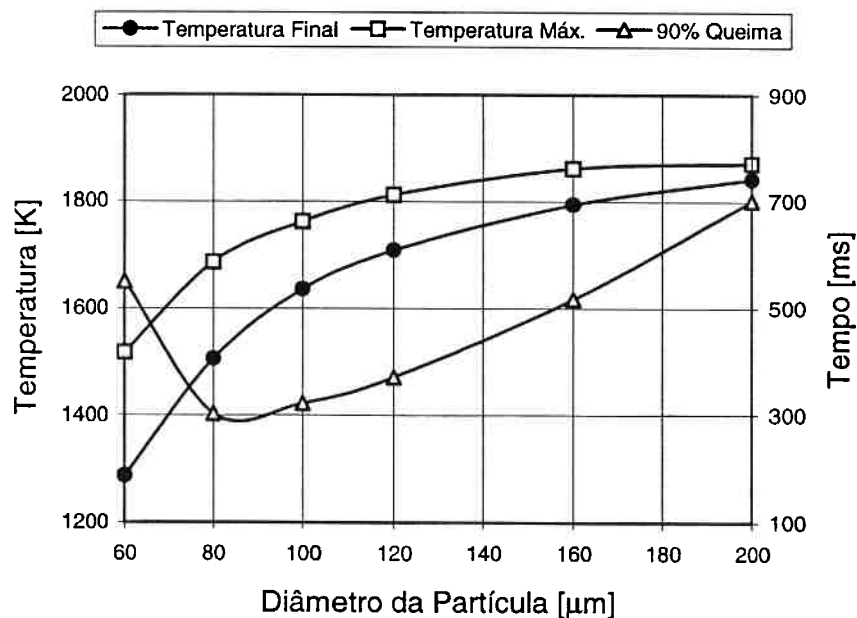


Figure 4.9: Temperatura (máxima e final) e o tempo 90% queima para diferentes tamanhos de partícula sob volatilização num gás a 1200 K contendo 23,3% de O_2 .

Neste caso, a influência do tamanho da partícula na taxa de reação é ainda mais pronunciada comparados com os casos em que as temperaturas do gás eram superiores.

Para partículas maiores que 80 μm , a concentração de voláteis é alta o suficiente para estabelecer uma zona de reação nas vizinhanças do sólido. Na medida em que o tamanho aumenta, esta concentração atinge níveis significativos para sustentar uma frente de chama de hidrocarbonetos por um período de tempo mais longo. A influência de tal zona de chama no processo de volatilização, bem como na queima do coque, é bastante expressiva. Pode-se deduzir, dos resultados apresentados acima, que a influência do tamanho da partícula no regime de queima é bastante significativa. Dois regimes foram identificados, a despeito da temperatura do gás ambiente onde a queima ocorre: um regime onde os processos de oxidação e gaseificação são lentos, característico de partículas pequenas, onde as reações de superfície prevalecem e um segundo regime em que as taxas de queima são altas em virtude da retro-alimentação de energia proveniente da zona de reação nas vizinhanças do sólido. Se o tempo de queima é um parâmetro importante em certas condições, existe então um tamanho de partícula recomendado, como foi mostrado pelas previsões do modelo. A complexidade dos processos de queima que uma partícula de carvão isolada sofre não permite uma formulação simples no sentido de se estabelecer um tamanho ótimo para uma dada condição de queima. O referido tamanho, se existe, precisa ser pesquisado por investigação numérica. A existência de uma reatividade superficial máxima foi demonstrada por previsões do modelo. Em queima de carvão pulverizado, partículas de tamanhos diferentes são transportadas para regiões distintas da chama. A simulação numérica poderia ser empregada para se ter uma idéia dos níveis de temperatura atingidos por uma dada partícula queimando num ambiente oxidante específico, com o objetivo de se prever formação de poluentes e melhores formas para chamas de carvão pulverizado.

Nas seções seguintes, informações adicionais relativas à influência do tamanho da partícula na taxa de queima de carvão serão apresentadas. A influência da concentração do oxigênio na queima de carvão pulverizado será examinada na seção seguinte.

4.1.2 Influência da Concentração do Oxigênio

Nesta seção é analisada a influência da concentração do oxigênio nas taxas de queima de partículas de carvão. Espera-se que a esta concentração influencie, de maneira substancial, a queima de partículas de carvão, uma vez que o O_2 é o oxidante majoritário para as reações homogêneas, na camada limite, bem como para as reações heterogêneas, na superfície do coque. A formulação de chama de largura infinitesimal estabelece que a localização da frente reativa depende da concentração do oxigênio na corrente livre (fronteira externa) através da reação, na estequiometria, entre o fluxo de gases combustíveis (voláteis) e fluxo de oxidante convergindo para esta frente de chama. A chama, portanto, se posiciona afastada da partícula na medida em que a concentração do oxidante é reduzida no ambiente gasoso. Conseqüentemente, o calor que é transportado desta zona de chama para a partícula é reduzido fazendo com que o processo de volatilização ocorra em temperaturas mais baixas. Por outro lado, se a concentração de oxigênio é alta, a frente de chama se posicionará mais próximo da superfície da partícula. O aquecimento da partícula aumenta e a pirólise ocorre de maneira mais rápida. Previsões do modelo detalhado têm mostrado um certo grau de independência na localização da chama relativo ao tamanho da partícula e da temperatura do gás. Se isto é também válido para diferentes concentrações de O_2 no gás de combustão é um caso a ser estudado.

Três concentrações para o gás de combustão foram escolhidas neste estudo paramétrico. A Fig. 4.10 mostra a temperatura e a massa normalizada transientes de uma partícula de $60\ \mu\text{m}$ queimando em três níveis diferentes de oxigênio. Conforme esperado, a queima é expressivamente afetada pela concentração de oxigênio no gás do reator. A temperatura máxima alcançada para o caso de alta concentração de O_2 é mais do que $500\ \text{K}$ superior àquela com a mais baixa concentração de O_2 . As curvas de massa normalizada, contudo,

apresentam comportamentos similares, qualitativamente falando, a despeito da disparidade no tempo de queima de quantidades semelhantes de massa.

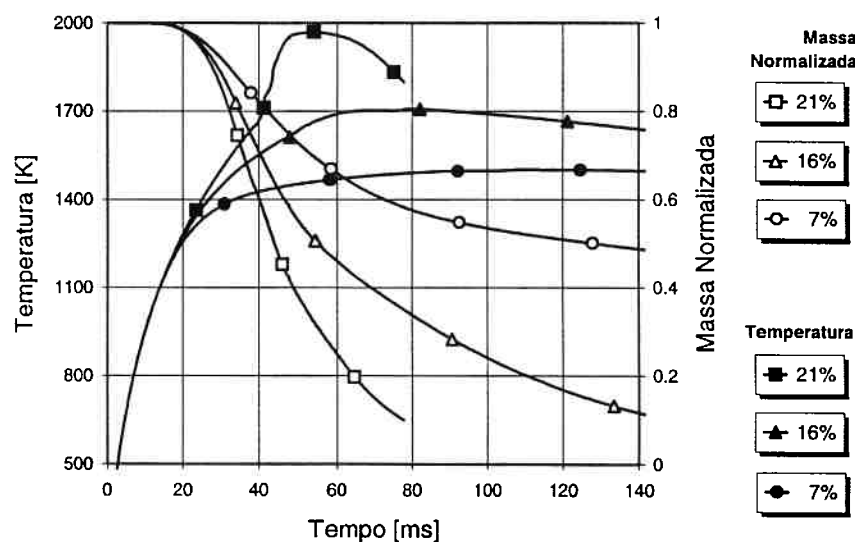


Figure 4.10: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partículas de 60 μm num gás oxidante a 1400 K em diversas concentrações de oxigênio.

Em temperaturas elevadas, estas taxas de volatilização podem ser obtidas sem que uma fonte adicional de energia procedente das reações na fase gasosa. Para se intensificar as taxas de pirólise, a temperatura do gás foi aumentada para 1800 K, de maneira que a queima da partícula ocorra de forma sucessiva, a despeito da concentração do oxigênio no gás, pelo menos para os valores adotados.

A partícula de 60 μm foi escolhida na análise da influência da concentração do oxigênio nas taxas de queima em relativas altas temperaturas. As localizações da chama calculada, pelo modelo presente bem como pelo modelo de chama de largura infinitesimal de Saastamoinen et al. (1993) podem ser vistas na Fig. 4.11. A Fig. 4.12 fornece a temperatura e a massa normalizada transientes para estes casos. A localização da chama obtida pelo modelo presente se refere ao ponto de máxima temperatura na camada limite.

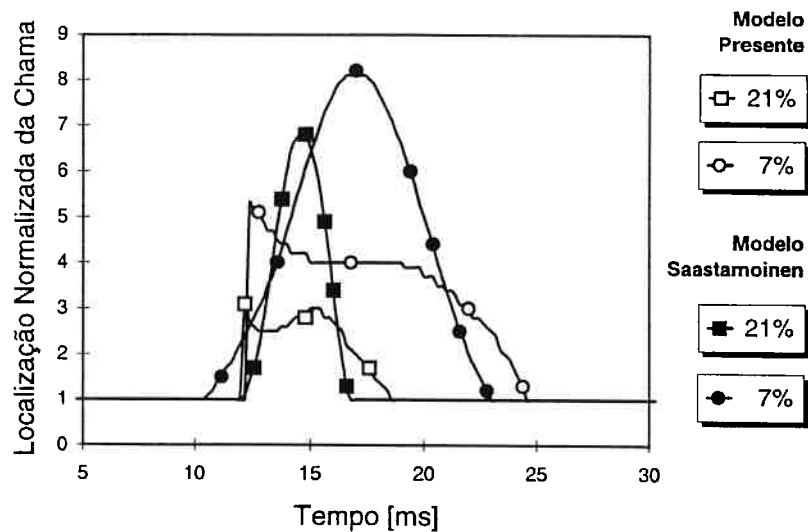


Figure 4.11: Localização normalizada da chama para uma partícula de 60 μm queimando em diversas concentrações de O_2 no gás a 1800 K.

Pode-se notar que o tempo de volatilização previsto pelos dois modelos é bastante similar. A chama, contudo, está mais afastada da superfície da partícula pelas previsões do modelo simplificado. Para baixas concentrações de oxigênio é esperado que a zona de reação se posicione longe da partícula. O modelo de chama de largura infinitesimal (simplificado) estabelece uma distância de 8,5 e 7 raios da partícula no instante de máxima volatilização, para 21 e 7% de O_2 (concentração volumétrica), respectivamente. O modelo presente mostra uma localização mais próxima da superfície, não mais que 4 raios da partícula para a concentração de O_2 mais alta e menos de 3 raios para a concentração mais baixa. A máxima temperatura observada na fase gasosa foi de 2934 K no tempo de queima de 15,5 ms, para o caso de concentração mais alta. Com 7% de oxigênio, a máxima temperatura observada atingiu apenas 2146 K em 19 ms de queima. Conseqüentemente, a temperatura da partícula no início da fase de queima do coque é aproximadamente 500 K mais alta para o caso mais rico em oxigênio, conforme pode ser visto na Fig. 4.12.

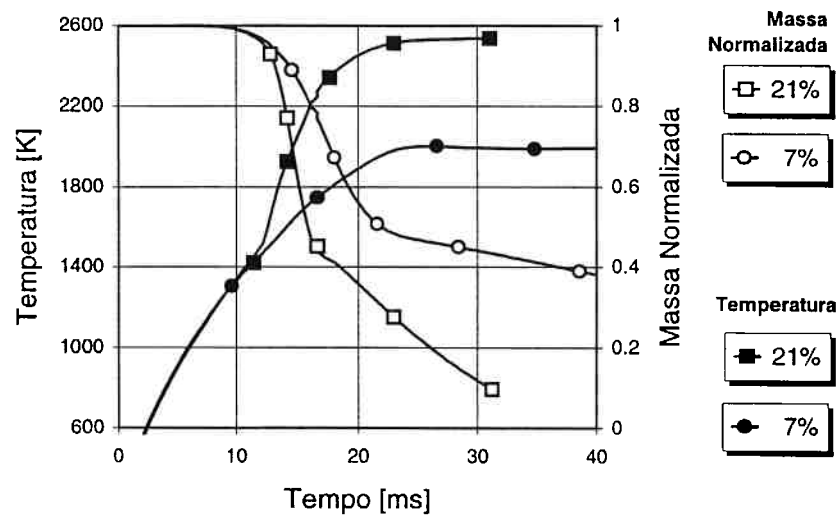


Figure 4.12: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 60 μm num gás oxidante a 1400 K em diversas concentrações de oxigênio.

Os efeitos combinados de baixa temperatura e afastamento da chama, em relação á superfície, decresce a retro-alimentação de energia para a superfície. Conseqüentemente, a volatilização ocorre em taxas mais modestas se comparada com o caso de baixa concentração de oxigênio. Pode-se notar também que a extensão da volatilização não altera significativamente o aquecimento da partícula. Portanto, parece ser mais vantajoso, com relação a reatividade, ter-se uma região de chama num curto período de tempo, porém localizada próxima da partícula, do que uma chama que se estende no tempo mas posicionada longe da superfície do sólido.

Até o momento, neste estudo paramétrico, observou-se que a localização da zona de chama é mais sensível se calculada por intermédio da teoria da chama de largura infinitesimal. A despeito de grandes variações na temperatura do gás, tamanho da partícula e concentração do oxidante, a máxima localização da chama se resumiu ao intervalo entre 2 e 5 raios da partícula, contado a partir da superfície. Uma possível explicação para tal comportamento pode ser obtida do mecanismo de oxidação dos hidrocarbonetos que é empregado neste trabalho. O mecanismo de conversão a dois

passos pode “amortecer” os efeitos da oxidação alargando a região da chama como consequência da taxa de combustão do CO que controla a conversão geral do processo. O combustível que não é queimado até 5 raios da partícula será oxidado na medida em que se difunde para longe da partícula de tal maneira que não exercerá influência expressiva no aquecimento do sólido.

4.1.3 Influência da Temperatura do Gás

As taxas de queima podem, em princípio, ser fortemente afetadas pela temperatura do gás oxidante. Primeiro, a ignição da partícula, homogênea ou heterogênea, precisa ocorrer. Para tal, a temperatura do gás deve ser mais alta que a temperatura mínima de ignição de um dos dois mecanismos. Após a ignição, elevadas taxas de volatilização precisam ser alcançadas para se sustentar uma chama nas vizinhanças da partícula, em baixas temperaturas do gás, como forma de se prover uma fonte extra de aquecimento da partícula. Se, por outro lado, a temperatura do gás é alta, o aquecimento da partícula ocorrerá simplesmente por condução da fronteira do sistema, que quase certamente promoverá razoáveis taxas de volatilização para iniciar uma zona de chama na fase gasosa. Conseqüentemente, a queima de partículas de carvão pode ocorrer em diferentes taxas se a temperaturas do gás é relativamente baixa.

A temperatura transiente, bem como a massa normalizada de uma partícula de 60 μm queimando em diferentes temperaturas do gás, com 21% de O_2 , estão mostradas nas Fig. 4.13a e 4.13b. Pode se observar que o aquecimento da partícula ocorre de maneira distinta na medida em que a temperatura do gás é aumentada em 200 K. A 1200 K, a partícula é aquecida principalmente por condução de calor da fronteira do sistema. A taxa de pirólise é muito baixa para estabelecer uma mistura inflamável envolvendo a partícula. A oxidação dos voláteis ocorre por combustão incipiente, uma vez que a

transição do ponto em ocorre ignição para o ponto estável em que rápida oxidação prevaleceria parece não ter sido atingido. Neste nível de temperatura e composição do gás, a queima é instável e pode, em qualquer tempo, sofrer extinção. A 1400 K, o aquecimento da partícula é dominado pela condução de calor da fronteira do sistema bem como pelas reações heterogêneas na superfície até aproximadamente 40 ms. A ignição da fase gasosa ocorre e a presença da chama de hidrocarbonetos envolvendo a partícula acelera o aquecimento da mesma. Esta chama proveniente da queima de voláteis não se estende por muito tempo. Em 42 ms a curva de massa normalizada indica que a quantidade de matéria volátil que evoluiu da partícula atinge o valor dado pela análise imediata (35%) mais uma quantidade extra em função da alta temperatura verificada nos instantes finais da pirólise.

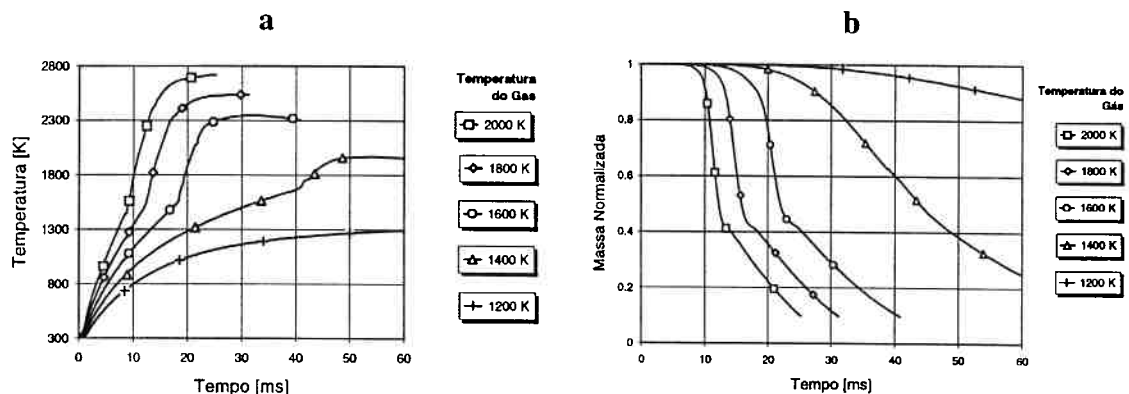


Figure 4.13: Temperatura (a) e massa normalizada transientes (b) da partícula em diversas temperaturas do gás.

O tempo em que a matéria volátil é liberada pela partícula, em altas taxas, é muito curto para prover a mesma de um fonte de calor adicional. Aumentando-se a temperatura do gás de combustão para 1600 K decresce expressivamente o tempo para o início de rápida volatilização. Desta forma, menos massa é queimada heterogeneamente e a chama na fase gasosa se estabelece por um tempo mais longo. O aquecimento da partícula é dominado por essas reações e apresenta dois diferentes estágios. O primeiro

estágio é caracterizado pelo tempo necessário para se elevar a temperatura do sólido a níveis suficientemente altos para promover ignição da mistura gasosa nas vizinhanças da partícula. O segundo estágio do aquecimento, com um gradiente mais pronunciado, é função da rápida degradação térmica que, por sua vez, permite a ocorrência de uma zona de chama nas proximidades da partícula. A queima do coque prevalece após 25 ms e a taxa de combustão é limitada por efeitos combinados de cinética química e difusão de oxigênio da fronteira do sistema, com menor influência para o último.

O aumento na temperatura do gás para 1800 K causa uma mudança no comportamento da queima. O tempo de volatilização é reduzido e o aquecimento da partícula ocorre em níveis semelhantes para os dois estágios (aquecimento e pirólise), conforme pode ser visto pelos ramos das curvas de temperatura na queima a 1800 K. O tempo de queima é substancialmente reduzido em virtude da alta temperatura em que o coque é queimado. O material coqueificado queima em taxas que são limitadas somente pela difusão do oxigênio no filme gasoso que envolve a partícula. As previsões do modelo para uma temperatura do gás de 2000 K indicam um comportamento de queima muito similar ao anterior (1800 K). O aquecimento da partícula ocorre de maneira bastante contínua, até aproximadamente 80% da queima.

Finalmente, é importante se analisar a função da localização da chama no aquecimento da partícula. As Fig. 4.14a e 4.14b mostram a localização transiente da chama calculada pelo presente modelo e por aquele proposto por Saastamoinen et al. (1993), respectivamente. Os valores apresentados pelo modelo detalhado indicam a localização da temperatura máxima na camada limite que define a localização da chama. Conforme explicado anteriormente, a mudança brusca verificada pela curva indica ignição da fase gasosa. De modo diferente do modelo simplificado, onde a chama de hidrocarbonetos ocorre na superfície da partícula enquanto o fluxo de voláteis não ultrapassar o valor

crítico em que a chama é deslocada da superfície, as previsões do modelo detalhado indicam um atraso na intensificação dessas reações. Uma discussão mais detalhada sobre o fenômeno da ignição será apresentada no final do capítulo. Aqui, segue de maneira breve uma descrição dos processos.

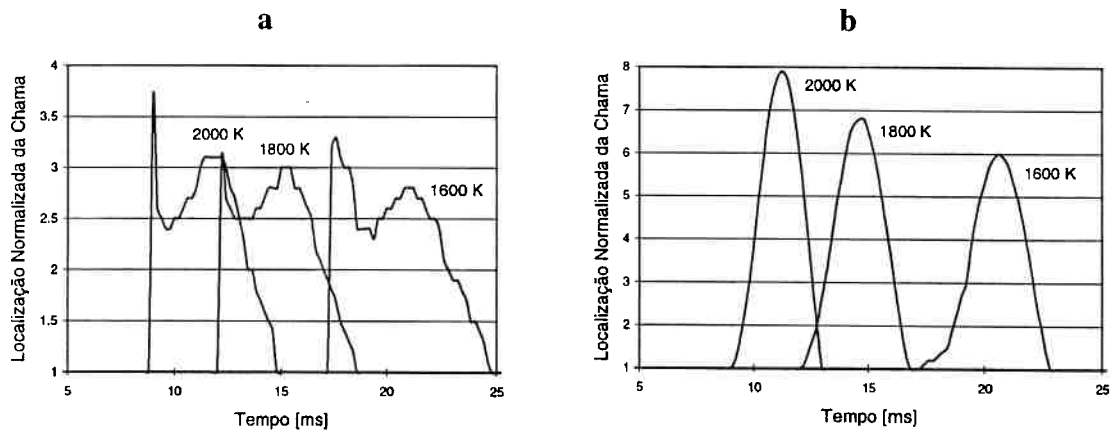


Figure 4.14: Localização transiente da chama dada pelo modelo presente (a) e pelo modelo de Saastamoinen (b), para uma partícula de $60 \mu\text{m}$ queimando em diversas temperaturas do gás.

Antes da ignição na fase gasosa, quando a partícula está sendo aquecida por condução/radiação de calor da fronteira e por reações na superfície, pode ocorrer que a temperatura média do gás nas proximidades da partícula seja muito inferior à temperatura do gás no reator. Próximo dos 10 ms, é bastante provável que a ignição heterogênea primária já tenha ocorrido, porém a temperatura da superfície está ainda relativamente baixa para a intensificação das reações homogêneas, ainda que a composição da mistura esteja dentro dos limites de flamabilidade. Como consequência, a ignição ocorrerá favoravelmente onde as temperaturas são mais altas, desde que a mistura esteja dentro dos limites de flamabilidade. A ignição da fase gasosa acontece então, afastada da partícula. Após ignição, a chama move-se em direção à superfície, e a retro-alimentação de energia aumenta, por sua vez, as taxas de volatilização. Tal comportamento pode ser explicado pela teoria da auto-ignição e propagação de chama

numa mistura gasosa. Próximo à partícula, a mistura pode ser inflamável, porém a temperatura do gás é muito baixa para a auto-ignição. Em algum ponto, afastado da partícula, a contra-difusão de oxidante e voláteis aumenta na medida em que a volatilização progride. A temperatura do gás também aumenta devido à difusão de calor da fronteira. Quando a temperatura do gás está no nível do ponto de auto ignição, para aquela mistura, ocorre uma intensificação nas reações. A chama se propaga na direção da partícula onde a mistura é mais rica. Próximo à partícula, se a mistura é muito rica, conseqüentemente fora dos limites de flamabilidade, pode ocorrer uma competição entre auto-ignição e propagação da chama uma vez que em tais misturas, o domínio de auto-ignição é mais amplo que aquele do limite de flamabilidade. Muito próximo da superfície do sólido a mistura é ainda inflamável, porém a temperatura do gás é aquém da temperatura de auto-ignição. Desta forma, a propagação da chama pode cessar em algum ponto próximo à partícula, conforme acontece em média a 2,5 raios para os casos mostrados. Contudo, o calor gerado por qualquer dos dois mecanismos elevará a temperatura da partícula resultando no aumento das taxas de volatilização. A zona de chama é, então, removida das proximidades da partícula para uma região onde a contra-difusão do gás está compreendida nos limites de flamabilidade. Neste processo transiente, a frente de chama alcançará o ponto mais afastado da superfície da partícula no instante de máximo fluxo de voláteis. No final do processo de pirólise, a taxa de decomposição térmica decresce e a chama se desloca para a superfície. Num dado instante ocorrerá extinção desta zona de reação gasosa e a ignição secundária do sólido dá início à fase de oxidação heterogênea do coque.

A despeito da etapa de ignição gasosa prevista pelo modelo presente, as curvas de ambos os modelos apresentam um comportamento bastante similar, porém o modelo simplificado fornece localizações para a chama demasiadamente afastadas da superfície. A diferença na localização da chama, calculada pelo modelo presente, não excede 0,5

raio da partícula para os três casos mostrados. O modelo de chama de largura infinitesimal, contudo, estabelece grandes variações para os casos estudados. Após toda a matéria volátil ter sido liberada, o início da queima do coque ocorre à temperatura de 2300, 2500 e 2700 K para uma temperatura do gás de 1600, 1800 e 2000 K, respectivamente. Portanto, a localização da chama não deveria influenciar muito as taxas de queima.

A influência das constantes cinéticas da pirólise na taxa de queima de partículas de carvão será analisada em seguida neste estudo paramétrico.

4.1.4 Influência das Constantes de Cinética da Pirólise

Gururajan et al. (1988) reexaminaram o modelo de chama de largura infinitesimal comparando-o com um modelo mais detalhado com o objetivo de identificar os parâmetros que são dependentes da cinética de volatilização. A localização máxima da chama por meio de modelos limitados por difusão (simplificados) variaram de 5 até 40 raios da partícula, enquanto a temperatura da partícula no início da queima do coque (estado quase-estacionário) apresentaram variações de 1600 a mais de 2500 K quando três diferentes constantes cinéticas foram empregadas nos cálculos. Tal discrepância pode ser explicada pela forte influência da localização da chama no aquecimento da partícula, que é uma característica dos modelos simplificados. Foi mostrado anteriormente que o emprego de mecanismos com taxas globais para a oxidação dos voláteis posiciona a zona de reação principal (conversão primária dos hidrocarbonetos), usualmente, próxima à superfície da partícula, mas a queima completa (redução do CO) se estende por uma região mais ampla. O mecanismo de oxidação empregado neste estudo contém uma reação reversa que corrige a razão CO/CO₂ na zona de reação reduzindo a temperatura da chama adiabática e também o calor de liberado. Desta forma

a zona de reação calculada pelo modelo presente é diferente daquela obtida por modelos simplificados tanto qualitativamente como quantitativamente. Como os parâmetros cinéticos de volatilização podem influenciar esta zona de reação é mostrado por cálculos em dois níveis de temperatura e concentração. Os parâmetros cinéticos de Kobayashi et al. (1976) e Gat et al. (1983) foram escolhidos para este estudo.

A Fig. 4.15 apresenta as curvas de temperatura e massa normalizada para uma partícula (50 μm) queimando em gás contendo 7,7% em massa de O_2 a 1400 K. O fluxo mássico de voláteis calculado foi menor que o valor crítico para remover a chama da superfície. O aquecimento da partícula é obtido por condução/radiação da fronteira, principalmente.

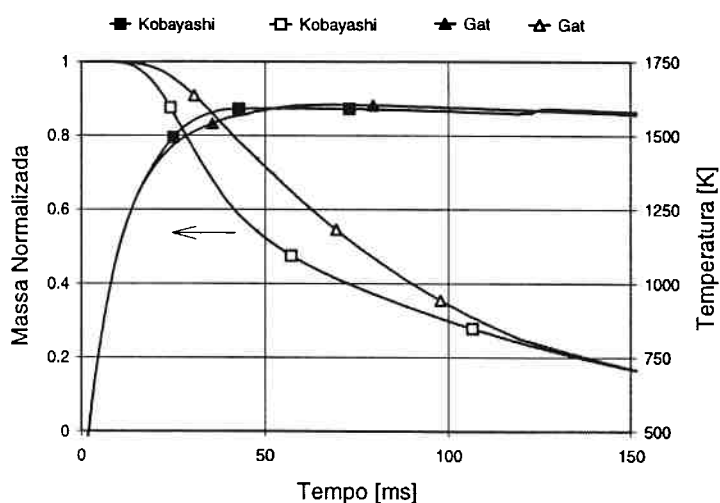


Figure 4.15: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 50 μm num gás oxidante contendo 15,7% em massa de O_2 a 1400 K com diferentes parâmetros cinéticos de pirólise.

A perda de massa da partícula é caracterizada por uma sobreposição acentuada e duradoura das reações heterogêneas e homogêneas. A temperatura da partícula é levemente superior àquela do gás ao longo de quase todo o processo de queima. Assim, a pirólise é dominada pela reação com baixa energia de ativação. Conforme esperado, ambos os modelos cinéticos dariam queimas bastante similares embora os parâmetros de

Kobayashi apresentem um início de decomposição mais curto se comparado com os aqueles de Gat.

Na continuação da análise, a temperatura do gás foi aumentada em 500 K no sentido de se garantir um fluxo de voláteis alto o suficiente para remover a chama da superfície da partícula. Deste modo, a queima procederá em dois estágios distintos e a influência dos parâmetros cinéticos da pirólise surgirá de maneira mais clara.

A Fig. 4.16 mostra as curvas de massa normalizada e temperatura, bem como resultados experimentais para a queima de uma partícula de 50 μm num gás a 1900 K. As simulações foram feitas para um carvão sub-betuminoso. A densidade inicial da partícula foi estabelecida em 1120 kg/m^3 e as constantes cinéticas de oxidação e gaseificação do coque são tomadas de tabela apropriada no Capítulo 3.

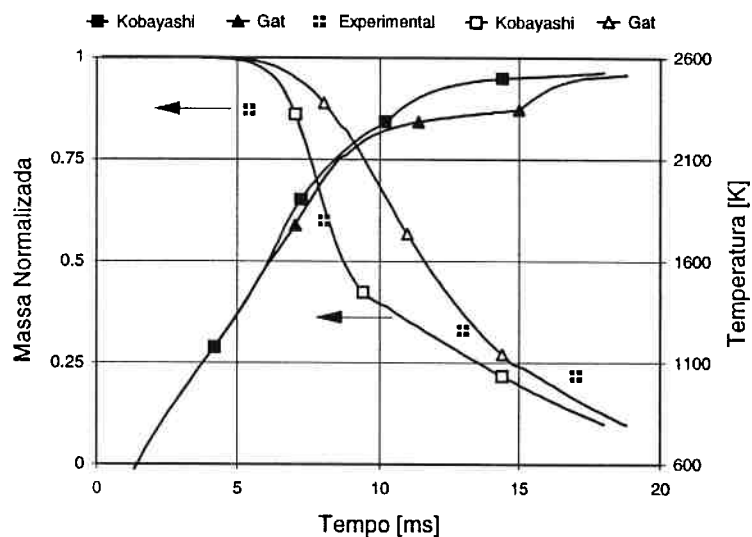


Figure 4.16: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 50 μm num gás oxidante contendo 15,7% em massa de O_2 a 1900 K com diferentes parâmetros cinéticos de pirólise. Pontos experimentais são de Jost et al. (1984).

Ambas as previsões não se aproximaram do resultado experimental nos estágios iniciais da volatilização. Não obstante, a análise com os parâmetros cinéticos de Kobayashi apresenta boa concordância com os resultados experimentais nos momentos

intermediários da volatilização. As previsões usando as constantes de Gat estão em concordância apenas nos estágios finais da pirólise. Os resultados experimentais mostram que aos 5 ms a partícula já tinha 20% de sua massa inicial degradada termicamente. Os cálculos do modelo indicam que a temperatura da superfície é de apenas 1250 K neste momento. Portanto, a partícula está agindo como uma parede fria, atrasando a ignição da fase gasosa nas vizinhanças da mesma, conforme explicado anteriormente. Uma possível explicação para este excessivo consumo (20%) da partícula poderia advir do aquecimento de “arestas” com expressiva degradação térmica, efeito este que não é reproduzido pelo modelo, idealizado como perfeitamente esférico.

A ignição da fase sólida foi considerada mas as reações heterogêneas na superfície não promoveram energia o suficiente para que a volatilização atingisse aqueles 20% de perda de massa. As previsões com as constantes de Gat mostram um tempo ainda mais longo para a ignição da partícula. Os dois últimos pontos experimentais estão de alguma forma em boa concordância com as previsões do modelo, pelo menos qualitativamente falando. Contudo, a análise que se desenvolve é fundamentada principalmente na investigação das melhores constantes para o processo de volatilização e, tendo isto em mente, verifica-se que aquelas propostas por Kobayashi fornecem melhores resultados do que aquelas apresentadas por Gat.

Em seguida, os cálculos de localização transiente da chama serão mostrados com o objetivo de se investigar os efeitos das constantes cinéticas na zona de reação da camada limite. A Fig. 4.17 mostra a localização normalizada transiente da chama para a condição de queima apresentada na Fig. 4.16. O raio da chama máximo (normalizado) calculado pelo modelo difusivo de Saastamoinen et al. (1993) também está indicado. Pode-se verificar diferenças nas previsões entre o modelo presente e aquele simplificado. No momento em que a chama está mais afastada da superfície (≈ 10 ms),

calculado pelo modelo detalhado, a temperatura da partícula é praticamente a mesma para ambos os modelos cinéticos (Kobayashi e Gat).

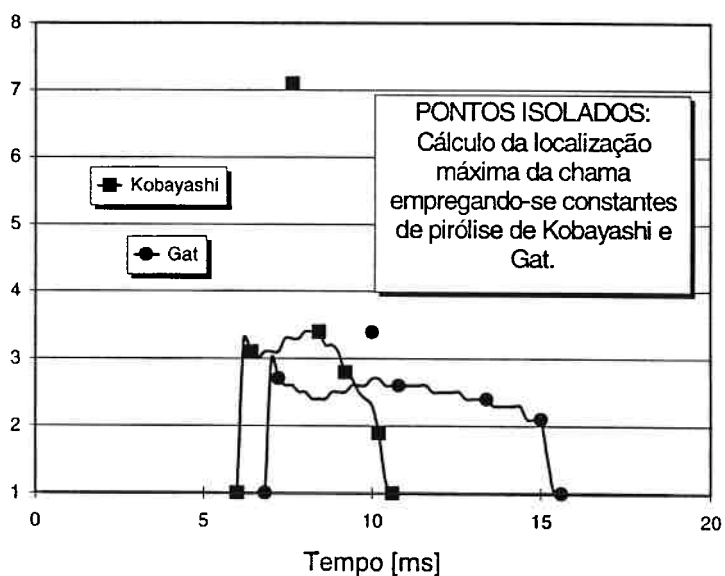


Figure 4.17: Localização normalizada transiente da chama para a condição de queima apresentada na Fig. 4.16.

Uma vez que o aquecimento da partícula é fortemente afetado pela localização da chama, nos modelos difusivos, a temperatura quase-estacionária da partícula no início da queima do coque, deveria ser diferente. O sólido remanescente deveria, portanto, queimar a temperaturas distintas acarretando um tempo de queima (90% queima) também diferente. Esta figura desperta a preocupação na habilidade do modelos difusivos (simplificados) em tornar claro alguns efeitos na queima de carvão baseado principalmente na localização da chama. As previsões do modelo proposto, que emprega taxas globais na oxidação dos voláteis, indica uma leve diferença na localização da chama, não mais que um raio de partícula, para ambos os modelos de pirólise. Por outro lado, a localização da chama dada pelo modelo difusivo mostra uma grande discrepância entre os dois casos. A localização máxima da chama calculada, utilizando-se o modelo difusivo com os parâmetros cinéticos de Kobayashi, é mais que o dobro se comparada com aquele empregando-se os parâmetros de Gat. A retro-

alimentação de energia para a partícula deveria aumentar consideravelmente se a frente de chama se posicionasse muito próximo à superfície. Paradoxalmente, a temperatura da partícula, no estágio de volatilização, é maior para o caso em que a chama está localizada, na média, longe da partícula. Assim, a exata localização da chama não deveria ser o principal parâmetro de investigação mas sim, o efeito integral da energia liberada pelas reações da fase gasosa .

Finalmente, foram realizadas simulações reduzindo-se a concentração de oxigênio no gás, porém mantendo-se a temperatura do mesmo alta. Os resultados do modelo podem ser vistos na Fig. 4.18.

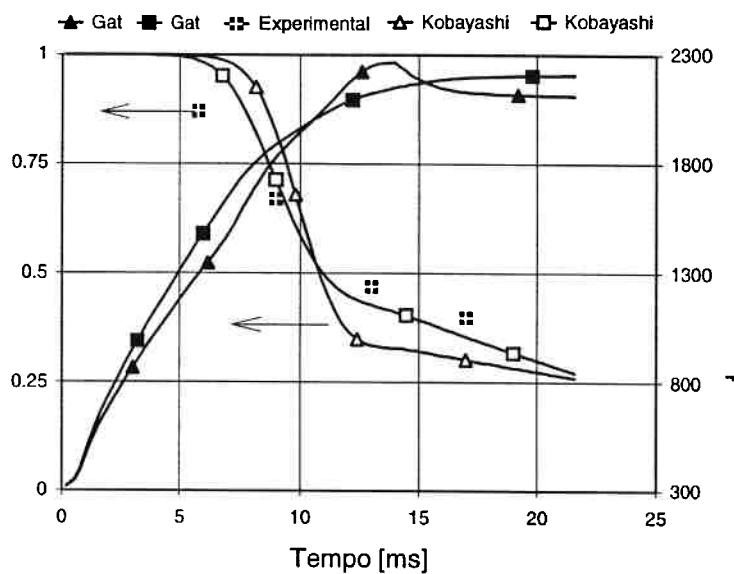


Figure 4.18: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 50 μm num gás oxidante contendo 7,7% em massa de O_2 a 1900 K com diferentes parâmetros cinéticos de pirólise. Pontos experimentais são de Jost et al. (1984).

Da mesma forma, as previsões com as constantes de Kobayashi deram uma liberação de voláteis mais intensa e, conseqüentemente, um breve início nas reações da fase gasosa resultando no aumento rápido da temperatura da partícula. Com os parâmetros de Gat, o tempo de ignição calculado é da ordem de 2 ms mais longo, comparando-se com o primeiro. As taxas de volatilização são mais lentas, porém se estendem por um longo

período, no caso das constantes de Gat. A queima do coque ocorre em níveis igualmente comparáveis. Quatro pontos experimentais são mostrados na figura.

O desenvolvimento da queima apresentado por estes pontos se aproxima mais das previsões quando se utilizam as constantes de Kobayashi. De modo semelhante ao caso de alta concentração de oxigênio, o primeiro ponto experimental indica um tempo muito curto para se volatilizar 20% da massa inicial da partícula. Os pontos subsequentes, contudo, estão em boa concordância com as previsões do modelo, quando as constantes de Kobayashi são utilizadas. As explicações fornecidas anteriormente, para o caso de alta concentração de oxigênio, podem facilmente ser aplicadas para esta situação.

O estudo paramétrico será estendido para analisar a influência do calor de combustão dos voláteis na queima de partículas de carvão.

4.1.5 Influência do Calor de Combustão dos Voláteis

A composição dos voláteis que emanam de uma partícula sob degradação térmica não é bem conhecida. Desta forma, o calor de combustão da mistura não pode ser especificado. Calor de combustão do carvão, como um todo, é conhecido com bom grau de confiança, obtido experimentalmente em calorímetros. Conforme observado anteriormente, o calor de combustão de hidrocarbonetos contidos em combustíveis sólidos (carvão e similares) não pode exceder em demasia 32780 kJ/kg, o calor de combustão do carbono sólido, que responde por mais de 70% da massa total do carvão. Além da determinação experimental, o calor de combustão de carvão pode ser estimado por outros meios. Análise imediata e análise elementar podem ser empregadas na determinação do poder calorífico de uma grande variedade de classes de carvão. A Tabela 4.3 apresenta o poder calorífico e a análise imediata de algumas classes de carvão.

Tabela 4.3: Poder calorífico e análise imediata de diferentes classes de carvão.

Classe do Carvão	Umidade	MV	CF	Cinzas	Poder calorífico [kJ/kg carvão]
Antracito	4.4	4.8	81.8	9.0	30240 - 33730
Betuminoso	5.9	43.8	46.5	3.8	27910 - 34420
Sub-betuminoso	13.9	34.2	41.0	10.9	19310 - 23260
Lignita	36.8	27.8	30.2	5.2	13260 - 17450

Fonte: U.S. Bureau of Mines.

Conforme apontado por Hanby (1994), o poder calorífico de combustíveis a base de hidrocarbonetos pode ser aproximadamente relacionado com as quantidades relativas de carbono e hidrogênio que o compõem. As tendências indicam que o poder calorífico de hidrocarboneto aumenta na medida e que a razão C:H diminui. O poder calorífico aumenta de 30 MJ/kg para aproximadamente 50 MJ/kg se a razão cai de aproximadamente 20 (antracito) para 4 (gás natural). No caso de carvão, conforme listado na Tabela 4.3, o poder calorífico varia, a grosso modo, de 13 MJ/kg a 35 MJ/kg. O poder calorífico do carbono puro não excede 33 MJ/kg. Uma vez que carvão betuminoso possui o mais alto poder calorífico, que não excede 35 MJ/kg, o poder calorífico do material combustível liberado na forma de voláteis deve ser menor que este valor. É importante lembrar que o CO₂ e o H₂O intrínsecos são espécies comuns nos produtos da pirólise e a contribuição destes no poder calorífico é nula. Baseado nisto, a sensibilidade do modelo com relação ao calor de combustão dos voláteis precisa ser analisada para se verificar a extensão da influência deste parâmetro nas previsões do modelo. Dois cálculos foram efetuados em altas temperaturas, um com poder calorífico que se iguala ao do próprio carvão (Baixo PC) e o segundo no qual o poder calorífico dos voláteis é definido pelo valor da espécie química que eles representam, isto é, o hidrocarboneto leve fornece 32,5 MJ/kg no primeiro passo da conversão. O processo seguinte (oxidação do CO) libera um adicional de 17,7 MJ/kg daquele hidrocarboneto.

O poder calorífico total é conseqüentemente, 50,7 MJ/kg para o hidrocarboneto leve (Alto PC). Este valor é substancialmente alto se comparado com o de um carvão betuminoso, por exemplo, e com certeza servirá de limite superior para esta análise. Procedimento semelhante é adotado para o caso do hidrocarboneto pesado.

Os resultados estão mostrados na Fig. 4.19.

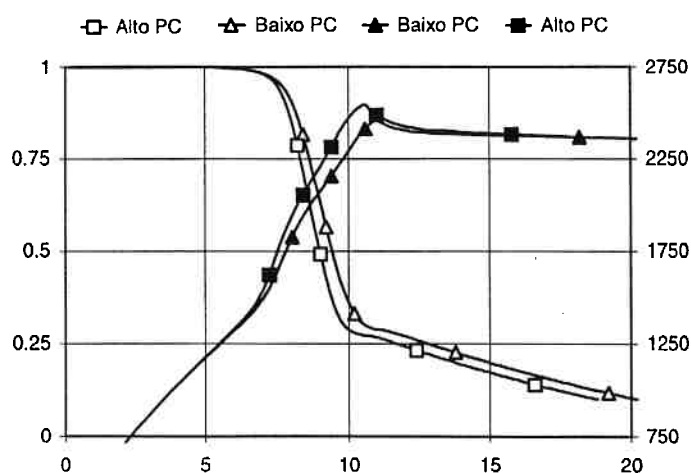


Figure 4.19: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 50 μm num gás oxidante contendo 15.8% em massa de O_2 a 1900 K com diferentes valores para o poder calorífico dos voláteis.

As previsões do modelo indicam um certo grau de insensibilidade das taxas de volatilização em função dos poderes caloríficos dos voláteis. A ignição ocorre mais rapidamente para o caso com altos valores do poder calorífico, mas o processo de pirólise é bastante similar. A localização da frente de chama também apresenta diferenças desprezíveis. Desta forma a localização da zona de reação não pode ser empregada na análise desta falta de influência. Foi observado anteriormente que em ambientes de alta temperatura, o aquecimento da partícula é dominado por condução/radiação de calor da fronteira do sistema. Portanto, altas taxas de volatilização podem ser atingidas sem uma fonte extra de energia para a partícula, e a iniciação de

uma zona de reação na fase gasosa certamente ocorrerá. Apesar da grande disparidade entre os calores específicos adotados nas previsões, a zona de chama teve um aumento médio na temperatura da ordem de 200 K. A 3000 K, o mecanismo de reação adotado aqui para a conversão dos hidrocarbonetos, reduz automaticamente o calor de combustão por intermédio da reação reversa do CO_2 . Portanto, apesar do expressivo aumento no poder calorífico dos voláteis, a temperatura da zona de chama permanece de certa forma limitada.

Qual seria o efeito do poder calorífico dos voláteis em baixas temperaturas do gás? Em tais condições ambientes, a temperatura da chama será menor, de forma que a reação reversa não apresentaria significativa influência.

A Fig 4.20 mostra as curvas de massa normalizada e temperatura para o caso em que a temperatura do gás é reduzida à 1400 K. As taxas de volatilização se alteram dramaticamente quando o poder calorífico dos voláteis é alto (Alto PC). O calor liberado nesta zona de chama é suficiente para elevar a temperatura da partícula em níveis tais que as taxas de volatilização sustentam esta zona de reação nas vizinhanças da superfície. Conseqüentemente, o aquecimento da partícula é acentuado e o mais volátil é liberado para esta zona de chama. A temperatura máxima observada para a partícula é da ordem de 700 K acima daquela na fase subsequente de queima do coque. Para o caso do baixo poder calorífico (Baixo PC), o fluxo de voláteis não é suficiente para iniciar esta frente de chama e a máxima temperatura observada é na fase de queima do coque. Um expressivo decaimento na curva de temperatura pode ser visto após toda a matéria volátil ter sido liberada. A redução do CO na camada limite não produz energia suficiente para recuperar as perdas por radiação/condução e a temperatura da partícula cai para níveis semelhantes aqueles alcançados no caso do baixo poder calorífico. Uma vez que grande parte da massa da partícula é queimada homogênea na camada

limite, menos massa necessita ser queimada heterogeneamente de tal forma que o tempo de combustão é reduzido drasticamente. Neste cálculo, o valor do poder calorífico empregado (Alto PC) foi 150% superior ao do próprio carvão (Baixo PC). Portanto, pode-se verificar que este caso é meramente uma idealização no sentido de se pesquisar as possíveis influências deste parâmetro nas previsões do modelo. Tal valor seria em prática impossível de ser obtido.

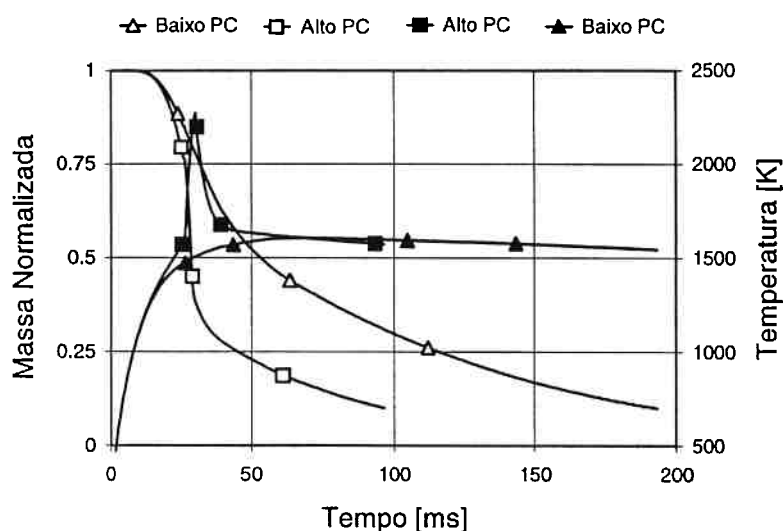


Figure 4.20: Curvas de temperatura e massa normalizada da queima de partícula de 50 μm num gás oxidante contendo 15.8% em massa de O₂ a 1400 K com diferentes valores para o poder calorífico dos voláteis.

Um importante aspecto da composição de voláteis nos instantes iniciais da volatilização necessita ser comentado. Se a razão C:H inicial é baixa, ou mesmo nula, o poder calorífico associado é alto. Na medida em que a pirólise progride, menos hidrogênio, ligado estruturalmente, estará disponível resultando no aumento da razão C:H que, por sua vez, diminui o poder calorífico dos voláteis. A possibilidade de existência de voláteis com alto poder calorífico auxiliaria o processo de ignição e se, o calor liberado é alto o suficiente, a taxa de volatilização seria suficiente para sustentar um chama gasosa na superfície da partícula. A queima por sua vez ocorre de maneira sucessiva

com o tempo total expressivamente reduzido, conforme ilustrado na Fig. 4.20 para o caso com alto poder calorífico.

4.2 Ignição de Carvão

A estabilização de chamas de carvão pulverizado depende fortemente dos processos de ignição e extinção. Conforme citado anteriormente, ignição é um fenômeno de queima transiente caracterizado pela intensificação do processo de oxidação seguido de expressiva liberação de calor. No caso do carvão, dois modos de queima podem ser observados: reações na fase gasosa e reações sólido/gás (heterogêneas) na superfície da partícula bem como na estrutura interna porosa do combustível. A primeira decorre como consequência da ignição na fase gasosa, do tipo cadeia de radicais, enquanto a segunda é devido à ignição na matriz sólida do tipo adsorção/dessorção heterogênea. Qual mecanismo primário prevalece para dado caso depende de muitos fatores interativos. Ambos os casos ocorrerão muito provavelmente de maneira sucessiva, uma vez que se acontecer ignição dos voláteis primariamente, o oxigênio será consumido nas vizinhanças do sólido, desta forma impedindo reações heterogêneas na superfície. Na medida em que a pirólise extingue, pode ocorrer ignição secundária por adsorção heterogênea do oxigênio pelo sólido seguido de dessorção dos produtos formados. Partículas grandes aquecidas lentamente sofrem ignição, quase que certamente, heterogênea, enquanto aquelas menores aquecidas rapidamente tendem a sofrer ignição homogênea. Grandes partículas têm uma menor razão superfície/volume se comparada com partículas menores. Conseqüentemente, a razão perda/produção de calor é reduzida e a temperatura de ignição heterogênea diminui. A medida em que o tamanho aumenta, os gases combustíveis que emanam da partícula, por pirólise, podem conduzir a mistura

para aos limites de flamabilidade e, sendo a temperatura alta o suficiente, ocorrerá quase certamente ignição homogênea.

Du e Annamalai (1994) afirmaram que a transição da fase de ignição, de heterogênea para homogênea (TFI), ocorre para tamanhos de partícula próximo de 400 μm . Partículas menores que o tamanho da TFI inflamam heterogeneamente primeiro, enquanto aquelas maiores experimentarão ignição homogênea dos voláteis. A investigação teórica desenvolvida por eles foi realizada com a temperatura do gás em 1500 K contendo 23% em massa de O_2 . O critério de ignição proposto por eles servirá de base para as previsões deste modelo. O critério é baseado na teoria de ignição térmica clássica de Semenov.

Para uma partícula esférica injetada em um gás a alta temperatura, o aquecimento pode ser dado por

$$m_p c_p \left(\frac{dT_p}{dt} \right) = \dot{Q}_G - \dot{Q}_L = \dot{Q}, \quad (4.1)$$

onde

$$\dot{Q} = \dot{m}_c'' A_p h_c - \dot{m}_{v1}'' A_p h_{v1} - \dot{m}_{v2}'' A_p h_{v2} + h A_p (T_\infty - T_p) + \sigma \epsilon A_p (T_\infty^4 - T_p^4). \quad (4.2)$$

A teoria térmica de Semenov afirma que no momento da ignição duas condições precisam ser satisfeitas simultaneamente: $d^2 T_p / dt^2 = 0$ e $dT_p / dt \geq 0$. Após diferenciar a Eq. 4.1 com respeito ao tempo e aplicando ambas as condições do critério, com algumas hipóteses posteriores, a perda de massa crítica que descreve a ignição heterogênea é dada por

$$\dot{m}_c'' A_p \Big|_{crit} = \dot{m}_{v1}'' A_p \frac{h_{v1} E_{v1}}{h_c E_c} + \dot{m}_{v2}'' A_p \frac{h_{v2} E_{v2}}{h_c E_c} + \frac{2\lambda_g R_u T_p^2 A_p}{d_p h_c E_c} + \frac{4\sigma \epsilon A_p T_p^5}{h_c E_c}. \quad (4.3)$$

A ignição heterogênea acontece quando a perda de massa real da partícula se iguala à perda de massa crítica dada pela equação acima. Para a ignição homogênea, o critério é bem mais simples. O momento em que qualquer volume de controle tenha sua temperatura maior que os volumes de controle vizinhos é tomado como o instante em que ocorreu ignição homogênea.

Primeiro, um carvão sub-betuminoso foi escolhido para as previsões. As taxas de volatilização foram modeladas pelas constantes de Kobayashi e com aquelas propostas por Ubhayakar et al. (1976). Dados adicionais podem ser encontrados na Tabela 4.1. O estudo paramétrico se inicia pela análise do efeito do tamanho da partícula no processo de ignição.

A Fig. 4.21 mostra a temperatura de ignição primária, para ambos os modelos de pirólise, em função do tamanho da partícula. Duas temperaturas são mostradas. Uma denominada TIH (Temperatura de Ignição Heterogênea) e a segunda, TIG (Temperatura de Ignição do Gás).

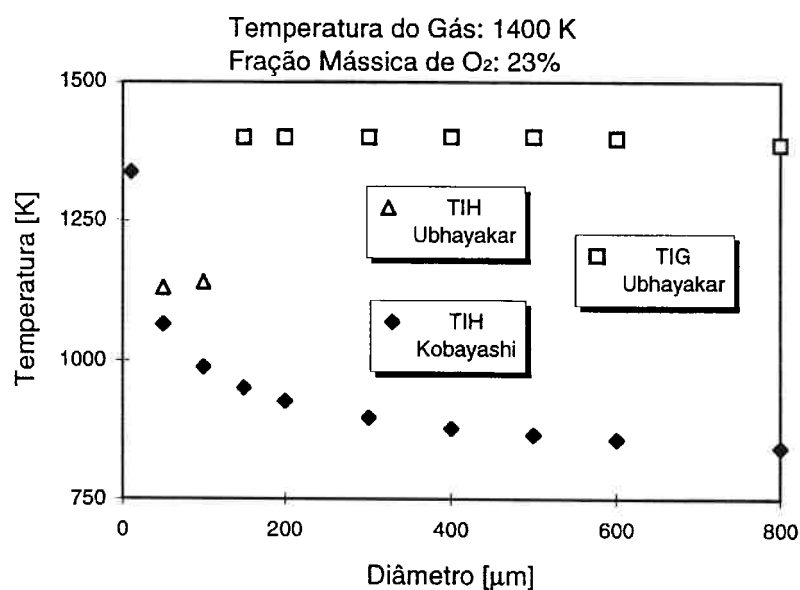


Figure 4.21: Temperatura de ignição primária em função do tamanho da partícula de carvão. Condição de alta temperatura do gás.

A ignição primária é sempre heterogênea quando são empregadas as constantes de Kobayashi. Transição da fase de ignição (TFI) é verificada se os parâmetros cinéticos de pirólise de Ubhayakar são utilizados. A temperatura do gás é de 1400 K para uma fração mássica de O₂ de 23%. O ponto da transição da fase de ignição ocorre no intervalo de 100 e 200 μm . Este resultado está em concordância com as previsões teóricas de Annamalai e Durbetaki (1977) que encontraram um tamanho para o TFI de 103 μm , para o caso de um carvão betuminoso.

Para a lignita, o tamanho de partícula no qual ocorreu transição da fase de ignição aumentou para 350 μm . Para resolver as equações, eles empregaram a formulação geral de Shvab-Zel'dovich e um critério de ignição adiabática foi evocado para se caracterizar o fenômeno. As equações empregadas por Du e Annamalai (1994) são bastante semelhantes às empregadas neste trabalho mas o modelo numérico foi implementado com algumas hipóteses simplificadoras. As investigações indicaram um tamanho de partícula para o TFI de 400 μm . A temperatura transiente da partícula foi assumida uniforme no interior do sólido e a dependência do calor específico em relação à temperatura não foi considerada. O domínio externo à partícula foi dividido em somente 10 partes, enquanto neste trabalho foram empregados 100 volumes de controle. O critério de ignição da fase gasosa foi tal que a distribuição de temperatura na camada limite apresenta um ponto de máximo (pico). A zona de reação gasosa, nos instantes da ignição, é muito mais estreita que o tamanho da célula empregada nas simulações e, conseqüentemente, uma quantidade maior de voláteis é necessária para trazer a mistura aos limites de flamabilidade exigidos para a ignição. A temperatura do gás foi ajustada para 1400 K na presente investigação. Uma vez que as constantes cinéticas de Ubhayakar produzem voláteis de maneira relativamente rápida, a ocorrência de ignição na fase gasosa é mais favorável para tal nível de temperatura, tão logo a mistura seja inflamável. Com as constantes de Kobayashi, o início do processo de volatilização

rápida ocorre em temperaturas muito mais elevadas, se comparado com aquelas de Ubhayakar. Ignição heterogênea é pois muito mais favorável. Tal comportamento foi observado também por Du e Annamalai (1994), com as constantes de Ubhayakar, quando a temperatura do gás foi reduzida para 1100 K. A existência de um tamanho de partícula que acarretasse transição na fase de ignição (TFI) não foi observada de 10 a 800 μm (diâmetro de partícula). Quando a temperatura do gás é reduzida para apenas 1200 K, verificou-se transição na fase de ignição para partículas da ordem de 300 μm . Os resultados estão mostrados na Fig. 4.22. As diferenças mais significativas entre as previsões, para as constantes cinéticas empregadas, são principalmente para a transição na fase da ignição.

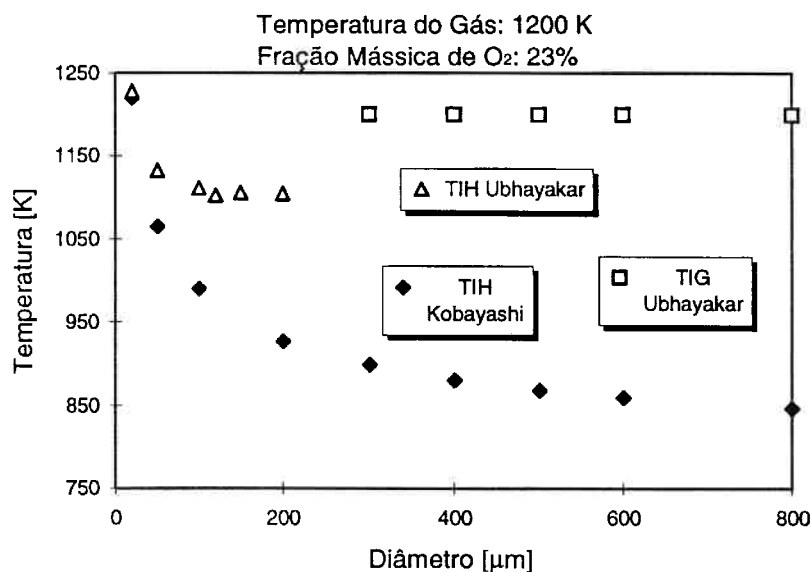


Figure 4.22: Temperatura de ignição primária em função do tamanho da partícula de carvão. Condição de baixa temperatura do gás.

O aumento no tamanho da partícula que promove TFI de 100 para aproximadamente 300 μm , para os casos em que a temperatura do gás é reduzida de 1400 K para 1200 K, pode ser explicado com segue. Em baixas temperaturas, a produção volumétrica de voláteis é reduzida. Neste nível de temperatura, mais tempo é necessário para se ter uma mistura rica nas vizinhanças da partícula. A combinação desta mistura pobre com baixas

temperaturas atrasa em demasia a ignição da fase gasosa. Desta forma, mantendo-se outras condições inalteradas, o tamanho da partícula precisa ser aumentado para se obter uma mistura mais rica nos instantes iniciais da pirólise para se observar ignição homogênea.

A Fig. 4.23 mostra a comparação entre as temperaturas de ignição heterogênea para duas distintas temperaturas do gás empregando-se as constantes cinéticas de Kobayashi. Conforme pode ser visto, a temperatura de ignição heterogênea (TIH) não é função da temperatura do gás.

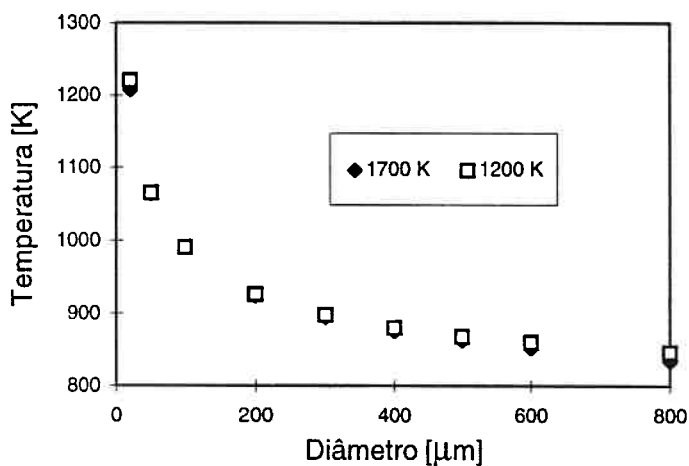


Figure 4.23: Temperatura de ignição heterogênea (TIH) em função do diâmetro da partícula em dois níveis de temperatura do gás.

O modo de ignição também foi analisado quando a fração mássica do oxigênio é variada. A temperatura do gás foi fixada em 1400 K e três frações mássicas foram escolhidas, 12,3%, 23% e 43%, mantendo-se inalteradas outras variáveis. A ignição foi heterogênea para todos os casos. Diminuindo-se a concentração de oxigênio aumenta-se ligeiramente a temperatura de ignição (TIH). TIH para o caso de menor concentração de O_2 foi 1193 K contra 990 K para a mais alta. O tempo para o início das reações heterogêneas foi também acrescido na medida em que a concentração do oxigênio foi reduzida.

Finalmente, a ignição da partícula de carvão foi analisada variando-se a pressão do gás. A razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás foi mantida constante em 10% para todos os casos investigados. Os resultados podem ser vistos na Fig. 4.24.

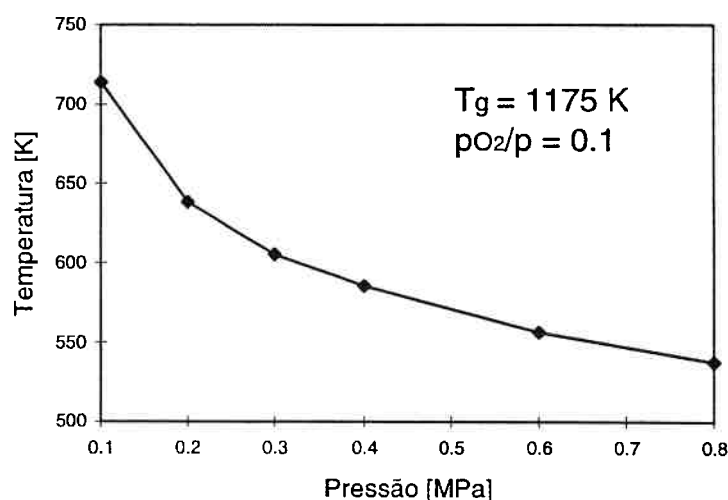


Figure 4.24: Temperatura de ignição heterogênea (TIH) para diversas pressão do gás. Diâmetro da partícula fixo em $140 \mu\text{m}$.

Está claro que o aumento da pressão total do gás reduz a temperatura de ignição heterogênea. Também pode ser deduzido que a TIH possui um valor assintótico. Uma vez que a fração mássica de O_2 é mantida constante para todos os casos, uma possível explicação para este decréscimo pode ser obtida do mecanismo de reação heterogênea adotado neste trabalho. Partindo-se do princípio que a difusão de oxigênio na camada limite é insensível a mudanças na pressão total do gás, a diminuição na TIH dever estar relacionado com a cinética da reação heterogênea. No regime cinético (baixa temperatura da partícula) as reações heterogêneas estão limitadas pelo processo de adsorção. Uma molécula de oxigênio colide com a superfície sólida e naquele ponto devem existir dois sítios livres para se formar duas moléculas de CO^- seguido da dessorção de duas moléculas de CO. Uma segunda possibilidade neste processo de

oxidação heterogênea é dada pela dessorção de um única molécula de CO_2 para cada molécula de oxigênio, característico de reação a baixas temperaturas. Este mecanismo de adsorção é controlado pela pressão parcial do oxigênio na superfície da partícula. Na medida em que a temperatura da partícula aumenta, as reações passam a ser controladas pela dessorção dos produtos formados (CO ou CO_2) para fora da superfície, que não é função da pressão parcial do oxigênio.

As três figuras seguintes (Fig. 4.25, Fig. 4.26a e Fig. 4.26b) apresentam as distribuições de temperatura na camada limite em tempos de queima distintos. Essas figura também mostram a distribuição de algumas espécies químicas nos tempos escolhidos, tais como o início do processo de ignição heterogênea bem como as condições que antecedem e sucedem a ignição homogênea no sentido de se tentar clarificar alguns relevantes aspectos deste processo. Em 53 ms, a ignição primária heterogênea já ocorreu, a concentração de O_2 na superfície da partícula ainda é próxima daquela da fronteira. O perfil de temperatura apresenta um gradiente acentuado entre a superfície do sólido até uma distância de aproximadamente 5 raios da partícula, região esta em que a temperatura aumenta de 800 a 1150 K. A possibilidade de ocorrência de ignição heterogênea com este cenário é praticamente inexistente. É importante ter se em mente que, embora o processo de ignição heterogênea tenha iniciado, ocorrerá uma transição necessária para intensificação das reações. Este tempo de aceleração é composto de uma parte física e outra química. A parte física é meramente o tempo de aquecimento da partícula para uma temperatura em que as reações são rápidas. O tempo químico está associado ao tempo necessário para se atingir um estado permanente em que a taxa de adsorção do oxigênio se iguala a taxa dessorção do CO ou CO_2 . Este ponto pode não ser alcançado se o fluxo de voláteis for tal que previna o oxigênio de atingir a superfície do sólido, devido ao efeitos do fluxo de Stefan e por consumo na frente de chama na medida em que o oxigênio difunde para a partícula.

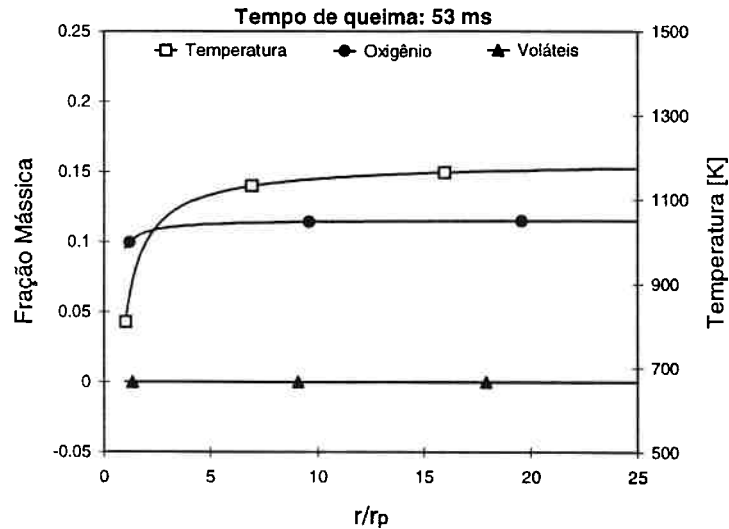


Figure 4.25: Distribuição de temperatura e fração mássica na camada limite gasosa de uma partícula de 140 μm de diâmetro introduzida em um gás quente oxidante a 1175 K, 0.2 MPa, pressão total, e 0.02 MPa pressão parcial do oxigênio.

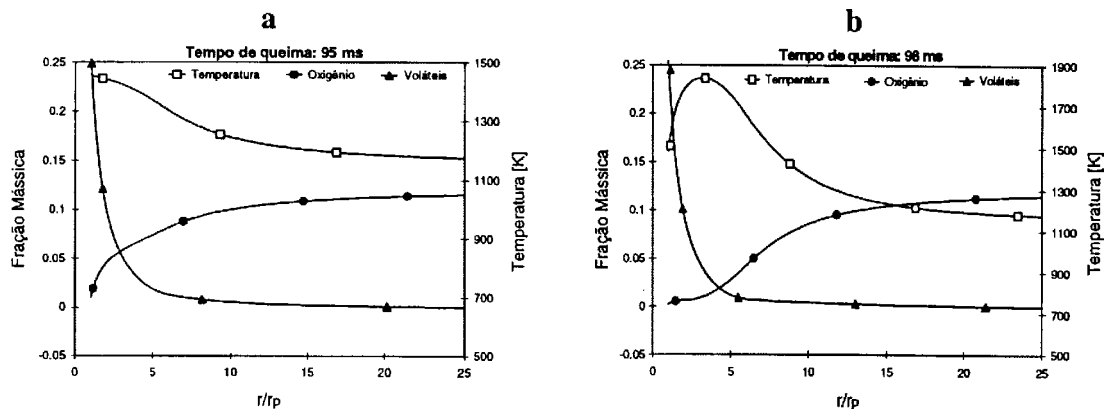


Figure 4.26: Distribuição de temperatura e fração mássica para o caso da Fig 4.25 no momento que precede (a) e sucede (b) à ignição na fase gasosa.

Em 95 ms a competição entre a volatilização e as reações heterogêneas na matriz sólida se torna clara. A queima é controlada por um regime de transição entre cinética química e difusão de oxigênio na camada limite. Esta contra-difusão de oxigênio e voláteis, na região compreendida entre a superfície e aproximadamente 5 raios da partícula, combinada com altas temperaturas é tudo que se necessita para a ignição da fase gasosa. De fato, este é o início da transição para rápida oxidação dos gases combustíveis na camada limite.

A última figura desta análise, Fig. 4.26b, mostra o estado quase permanente alcançado na queima dos voláteis. A concentração de oxigênio na superfície da partícula é virtualmente zero. Reações na fase gasosa ocorrem numa ampla região, porém concentradas principalmente entre 2 e 5 raios da partícula. O decaimento do oxigênio observado entre 5 a 15 raios da partícula é devido à oxidação homogênea do CO.

Todos esses processos citados acima estão em concordância com as observações experimentais da ignição de carvão relatadas por Solomon e colegas (1990). Eles observaram que primeiramente as partículas injetadas pareciam queimar na superfície, indicado pelo fato da dimensão da zona luminosa ser praticamente a mesma do diâmetro da partícula. Um segundo fenômeno de ignição ocorre após a partícula ter queimado por um certo tempo. A dimensão calculada desta segunda zona luminosa é aproximadamente três vezes o diâmetro da medida anterior. Conforme pode ser visto na Fig. 4.26, o ponto de máxima temperatura na camada limite se desloca da superfície (Fig. 4.26a) para uma localização muito próxima de 3 raios da partícula (Fig. 4.26b).

Capítulo 5

Queima Pressurizada de Carvão

Um estudo paramétrico do modelo detalhado foi apresentado no Capítulo 4. Conforme observado, as simulações foram realizadas em ambientes a pressão atmosférica. Este capítulo analisará os efeitos da pressão na queima de partículas de carvão isoladas. A Seção 5.1 traz informações introdutórias sobre queima de carvão pressurizada. Dados coletados de experimentos feitos num reator do tipo alimentação por arrasto (“entrained flow reactor”) instalado no VTT Energy (“Technical Research Centre of Finland”) serviram como base para comparação com as previsões do modelo. Uma descrição detalhada do equipamento é fornecida na Seção 5.2. A investigação teórica da queima de diferentes tipos de carvão e coque é conduzida na Seção 5.3.

5.1 Introdução

Devido ao aumento no interesse da queima pressurizada de carvão e biomassa, um crescente número de trabalhos relacionados com o problema está sendo publicados. O assunto tem sido coberto por investigação teórica e experimental. Os objetivos principais estão focados no aumento da recuperação do calor e na redução de poluentes formados no processo de queima, principalmente compostos a base de NO_x e monóxido de carbono. Melhorias na eficiência do processo acarretariam menos dióxido de carbono liberado na atmosfera em função da redução de massa de combustível utilizada para um dado valor de potência de saída. Utilizando-se queima de combustíveis sólidos

pressurizada, pode-se alcançar uma eficiência elétrica em ciclos combinados da ordem de 50%, contra 38%, em média, nos dias atuais. Adicionalmente, uma redução no tamanho dos fornos poderia ser obtida. Como uma primeira aproximação, é de se esperar que o aumento da pressão afetaria substancialmente a taxa geral de queima de partículas de carvão.

Anthony e Howard (1976) e Griffin et al. (1994) estudaram os efeitos do aumento de pressão na produção de voláteis por intermédio da pirólise de carvão. Parece existir uma tendência comum, indicada experimentalmente e teoricamente, na redução do total de voláteis produzidos devido a reações secundárias nas paredes internas dos poros do carvão (James e Mills, 1976; Simons, 1984) se a pirólise ocorre em altas pressões. Efeitos da transferência de massa no interior do carvão foram inferidos como a razão pela qual mais coque é produzido. Uma vez que a fuga de voláteis é reduzida em função dos efeitos da pressão, os compostos mais reativos (alcatrão) ganham um tempo extra na estrutura porosa para sofrer reações secundárias de deposição. Até pressões da ordem 10 atm e partículas de diâmetro não superiores a 200 μm os efeitos da pressão no nível de voláteis produzidos podem ser negligenciados. A medida em que se aumenta o tamanho da partícula e a pressão externa do ambiente é elevada, a fuga de voláteis passa a ser uma competição entre transporte interno e reações de deposição. Wagner et al. (1985) mediram o tamanho crítico da partícula em que ocorre transição do controle por reação química para controle pela taxa de transporte na pirólise da partículas de carvão em altas taxas de aquecimento. Três variedades de carvão foram analisadas, dois com alto teor de voláteis e um do tipo antracito. Na faixa de pressão de 1 a 10 atm, adotada neste trabalho na maioria das simulações, o diâmetro crítico foi próximo de 250 μm para o carvão com alto teor de voláteis, em taxas de aquecimento da ordem de 3000 K/s. Nestas condições, partículas maiores que o tamanho crítico experimentarão um decréscimo na produção de voláteis em virtude dos efeitos de transporte interno. Se a

taxa de aquecimento é aumentada para 9000 K/s, o tamanho crítico da partícula é reduzido para 160 μm .

Um importante trabalho que analisou os efeitos da pressão na pirólise e no inchamento (“swelling”) de carvão que sofre amolecimento foi apresentado por Lee et al. (1991). Foi observado experimentalmente que o aumento da pressão diminui a taxa de liberação de voláteis e o valor assintótico total da produção destes. Adicionalmente foi identificado um aumento das reações secundárias de deposição que reduziram a produção de alcatrão e alteraram também a produção de gases de maneira bastante complexa. Estas reações secundárias aconteceram tanto internamente como na superfície externa da partícula. Outra observação importante estava relacionada com a ocorrência de inchamento da partícula, nas condições de pressão elevada, para carvão que em geral resguarda a integridade física quando em pirólise a pressão atmosférica. Como conclusão final, os autores afirmaram que as propriedades físicas de carvão que amolecem não podem ser previstas com dados tomados a pressão atmosférica.

Mais recentemente, Griffin et al. (1994) estudaram o efeito da pressão na pirólise de carvão betuminoso. Foi observado que elevando-se a pressão de 1 até 10 atm, a produção de alcatrão declinou em 6-7% em peso, numa base de carvão seco livre de cinzas (daf - “dry ash free”), com aumento de 5% em peso para o coque e de apenas 1% para os gases leves, sendo estes na maioria hidrocarbonetos $\text{C}_1\text{-C}_3$. No Capítulo 2, foi assumido que apenas carvão que mantem sua integridade física poderia ser analisada pelo modelo proposto. Conseqüentemente, as previsões para carvão com alto teor de voláteis assumirá que não ocorrem mudanças significativas no tamanho e forma das partículas quando em degradação térmica.

Mühlen e Schulte (1989) investigaram os efeitos da pressão na taxa de queima de três tipos de carvão de diferentes graus (“ranks”). Eles observaram que a difusão do gás oxidante controlou a taxa de queima dos tipos mais reativos, como por exemplo o

carvão betuminoso com alto teor de voláteis. No caso de carvão menos reativo, como a antracito, ambos mecanismos, reação química e difusão no filme de gás, foram fatores limitantes na queima. Portanto, o efeito da pressão é maior na queima deste último combustível enquanto que o carvão betuminoso apresentou um comportamento de queima quase que independente da pressão.

Extensiva investigação, teórica e experimental, na reatividade e formação de poluentes da queima de carvão/biomassa em ambientes pressurizados vem sendo realizada pelo grupo de Tecnologia de Combustão e Conversão do VTT Energia. O VTT Energia possui um reator pressurizado do tipo alimentação por arrasto (PEF), cuja temperatura máxima de operação é de 1400 °C e pressões da ordem de 20 bar podem ser atingidas. Uma descrição completa do equipamento será dada na Secção 5.2.

Monson et al. (1995) realizaram vários experimentos na oxidação de coque numa variedade de pressões que permitiram a determinação de coeficientes globais para a taxa de reação que pode ser aplicados no cálculo da fase de queima deste resíduo sólido após a fase de volatilização. A faixa de temperatura dos experimentos se enquadra bem naquelas utilizadas em combustores de carvão pulverizado. De grande importância, eles afirmaram que os parâmetros cinéticos globais determinados em níveis atmosféricos não podem ser extrapolados no estudo a pressões elevadas. Além disto, num ambiente com composição do gás constante, o aumento da pressão conduziu a modestos aumentos na taxa de reação do coque. De fato, a taxa de queima sofreu diminuição quando a pressão foi aumentada a níveis ainda superiores.

Aho e Saastamoinen (1993) investigaram o efeito da pressão na taxa de queima de um carvão betuminoso polonês sob condições onde, primeiramente, a massa de oxigênio era mantida constante e a pressão variava e, em seguida, a pressão parcial do oxigênio era mantida constante e a pressão total variava, outras condições inalteradas. Eles observaram, entre outras coisas, que quando a pressão era aumentada de 1 a 3 bar o

efeito da pressão na taxa de queima era excessivo. Um aumento posterior da pressão total do gás (até 13 bar) não alterava muito a taxa de queima. O trabalho não apresenta uma discussão detalhada dos efeitos observados. Mantendo a pressão parcial do oxigênio constante e aumentando-se a pressão total foi detectado diminuição na taxa de queima de partículas grandes. Os efeitos são amortecidos no caso de partículas menores.

Saastamoinen et al. (1996) apresentaram um estudo teórico e experimental da queima de combustível sólido pulverizado em diferentes concentrações de oxigênio e dióxido de carbono. Os experimentos foram realizados no reator PEF mencionado acima. A análise teórica cobriu os efeitos da transferência de calor e massa sob pressão e, de grande importância, o estágio inicial de aquecimento da partícula. A análise foi completada com a utilização de um modelo do tipo redução do núcleo (“shrinking core model”), onde se assume que as reações ocorrem apenas na superfície do sólido, para a fase de queima do coque. Os resultados apresentaram boa concordância com os dados experimentais obtidos do reator PEF para uma grande parte dos casos calculados. Contudo, em alguns casos, os tempos de queima de 90% da massa inicial calculados foram o dobro daqueles medidos.

Neste momento, é importante enfatizar que nenhum dos trabalhos previamente mencionados apresentaram uma descrição detalhada dos processos que ocorrem na camada limite de uma partícula de carvão. Normalmente, a temperatura e tempo de queima de 90% da massa inicial são empregados na validação de modelos uma vez que a determinação da composição do gás e da distribuição de temperatura na camada limite de uma partícula em combustão é ainda um grande desafio. Espera-se que o modelo aqui proposto trará uma visualização de tais processos. Contudo, dados experimentais de temperatura e tempo de queima darão suporte na comparação com as previsões do modelo.

A pressão também exerce influência na ignição de partículas de carvão conforme analisado no Capítulo 4. Mühlen e Sowa (1995) mediram a influência da pressão e da taxa de aquecimento na temperatura de ignição heterogênea (TIH) para uma variedade de carvões. Eles concluíram que os fenômenos da ignição são influenciados, em diferentes níveis, pela taxa de aquecimento, pela pressão parcial do oxigênio e pelo tipo de carvão (“coal rank”).

A revisão na literatura recente mostrou estudos na formação de poluentes na queima de carvão e biomassa em condições pressurizadas. Aho et al. (1995) investigaram os efeitos da pressão total do gás, da pressão parcial do oxigênio e da temperatura na formação de N_2O , NO , e NO_2 na queima de carvão pulverizado por intermédio de experimentos realizados no reator PEF. De maior importância foi identificado uma redução nas emissões de NO quando a pressão de reator foi elevada.

Até o presente, foi mostrado que, com maior ou menor grau, a pressão altera a ignição, a temperatura de queima e a reatividade de partículas de carvão. As seções seguintes apresentarão um estudo detalhado da queima pressurizada de carvão. O modelo apresentado neste trabalho pode ser uma ferramenta efetiva na investigação dos processos que ocorrem na camada limite de uma partícula em reação, principalmente devido ao número reduzido de hipótese adotadas no seu desenvolvimento.

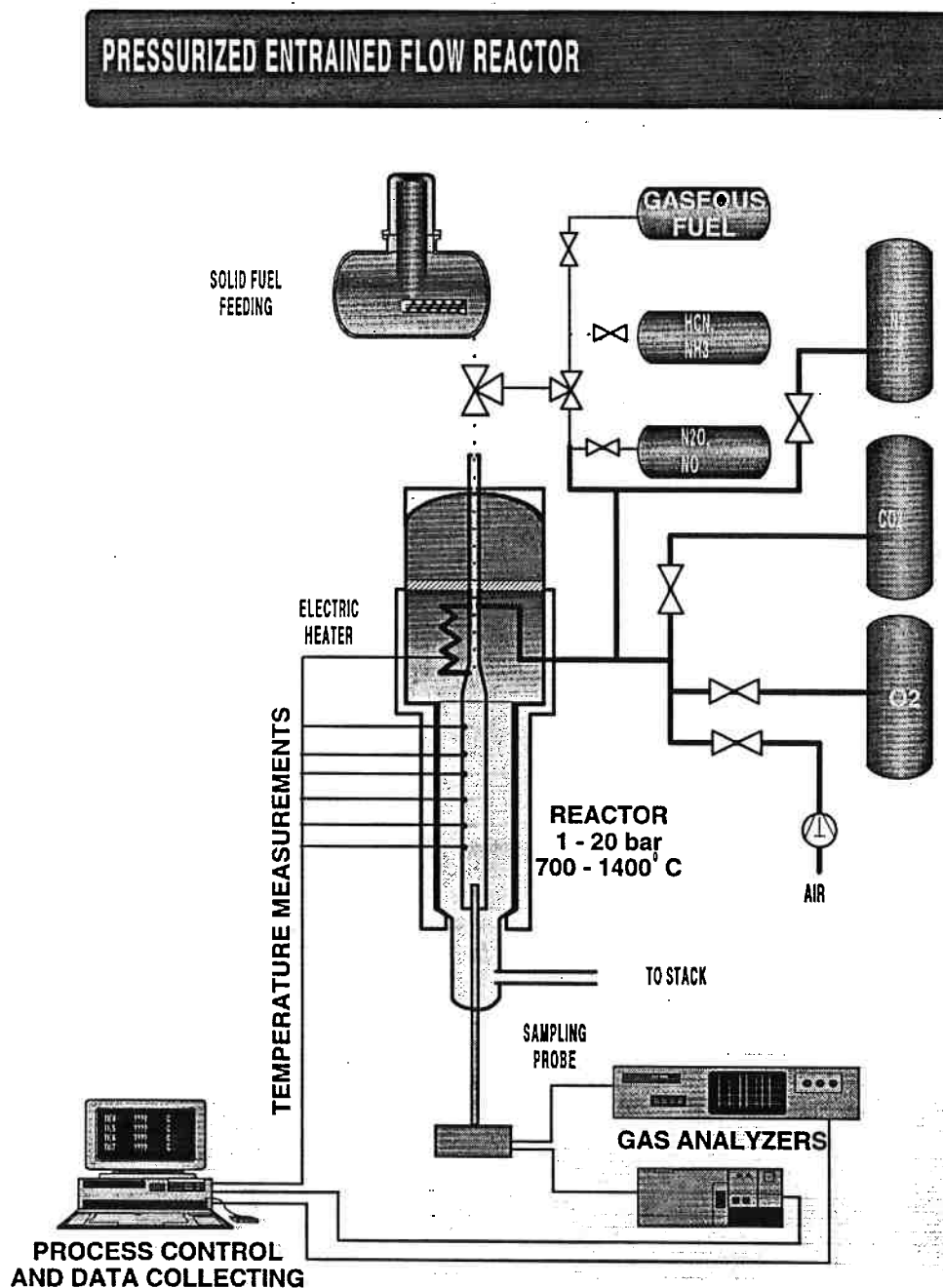
5.2 Reator Pressurizado de Alimentação por Arrasto (PEF)

A grande parte dos resultados experimentais utilizados para comparação neste trabalho foi derivada de experimentos realizados no reator PEF. Uma descrição do equipamento foi retirada de Aho et al. (1995) e é reproduzida a seguir.

O reator possui um efetivo pré-aquecedor em que um fluxo de gás de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ (máximo) pode ser aquecido até $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ na faixa de pressão de 1.1-20 bar. A quantidade de

oxigênio contida no gás pré-aquecido pode variar entre 0 e 20%, misturando nitrogênio com ar. Combustível pulverizado ou gasoso é carregado por nitrogênio numa linha refrigerada a água até um bocal cônico de mistura localizada no topo do tubo de reação. O gás pré-aquecido é misturado com o combustível em aproximadamente 10 ms neste bocal. Um fluxo laminar é então conduzido deste bocal para o tubo de reação onde ocorre a queima. O tubo de reação é feito de cerâmica com diâmetro interno de 0,06 m e 2,0 m de comprimento. Com combustível sólido, a taxa de aquecimento da partícula é de 10^5 °C /s. Três zonas de aquecimento, controladas separadamente, que envolvem o tubo de reação mantêm a temperatura dentro de limites bem estreitos. A temperatura máxima de operação (1400 °C) é alcançada no tubo de reação entre 1,1 e 12 bar sob condições de oxidação quando 1-2% em volume de O₂ é consumido pelo combustível. A temperatura máxima decresce de 1400 para 1100 °C com o aumento da pressão na faixa de 12-20 bar (devido a perda de calor). Amostragens de gás e sólidos podem ser feitas por intermédio de uma sonda de movimentação vertical, refrigerada por água a 60 °C. Esta sonda pode ser movimentada mesmo quando a pressão de operação é máxima (20 bar). Nitrogênio frio é conduzido para o topo da sonda para assegurar rápida extinção do gás e da partícula, quando a amostragem é feita na zona de combustão. Em cinco diferentes níveis, existem sete janelas de observação no vaso de pressão que circunda o tubo de reação. A constância no fluxo da queima de partículas pode ser avaliada e medidas óticas podem ser realizadas através destas janelas. A ignição e a extinção também podem ser observadas visualmente. O gás de escape é conduzido a analisadores comerciais e a um espectrômetro do tipo FT-IR. A temperatura (medida por cinco termopares no tubo de reação: ver Fig. 5.1) e a composição do gás se estabilizam rapidamente após o início da alimentação do combustível. A taxa de alimentação é usualmente ajustada para consumir 1% em volume do O₂. Por exemplo, se a

concentração inicial do oxigênio no gás pré-aquecido é de 10%, imediatamente após a chama será de 9%.



VTT ENERGY

Figura 5.1: Reator pressurizado, Aho et al. (1995).

Esta taxa de alimentação produz apenas pequenas variações na temperatura (± 10 °C) e na concentração de oxigênio ($\pm 0,5$ voláteis.%) na zona de combustão. Sob estas condições, N_2O , NO, NO_2 , e CO podem ser medidos com boa precisão. É muito importante se evitar grandes variações na temperatura e na composição do gás porque a formação de óxidos de nitrogênio é sensível a ambas, atmosfera e temperatura (Gavin e Dorrington, 1993).

A quantidade de combustível utilizada em um experimento foi de 0,01-0,1 kg dependendo da pressão. A máxima quantidade de carvão que pode ser estocada no depósito de alimentação do reator é de aproximadamente 5 kg. Não é necessário recarregamento de carvão numa campanha típica onde se estudam os efeitos de 3 a 4 parâmetros. O reator é controlado por um versão modificada do sistema comercial de automação "Genesis" rodando num computador do tipo PC. O sistema de automatização permite que o valor de diversos parâmetros sejam alterados simultaneamente entre dois experimentos. Por exemplo, a pressão, temperatura, composição do gás e o fluxo podem ser todos alterados no sentido de se obter as condições para o próximo experimento. O número de experimentos num dado período de tempo é então maximizado. Contudo, a temperatura e a pressão não podem ser alteradas rapidamente para se evitar choque térmico nas partes cerâmicas e danos na vedação. O programa "Genesis" é também utilizado para gravar os parâmetros do processo que são medidos bem como outras variáveis. Estes dados são posteriormente transferidos para o programa Excel da Microsoft.

As propriedades essenciais do reator PEF são descritas na Tabela 5.1, junto com as correspondentes propriedades do reator atmosférico utilizado em experimentos a 1 bar.

A "Deutsche Montan Technologie" (DMT) auxiliou no projeto e construção do reator. Valiosas informações na questão de mistura de gás com sólidos em reatores

pressurizados do tipo alimentação por arrasto foram obtidas de trabalhos no “Morgantown Energy Technology Center”, EUA (Celik et al., 1987 e Bisset, 1987).

Tabela 5.1: Comparações entre os reatores, Aho et al. (1995).

	AEFR (atmosférico)	PEF (pressurizado)
Vazão (m/s)	4–5	1–2
Tempo de residência máx. (s)	0,5	4
Temperatura de operação máx. (°C)	900 ^a	1400
Pressão de operação (bar)	1	1.1–20
Taxa de aquecimento da partícula (°C/s)	10 ⁴	10 ⁵
Tempo de mistura Sólido/gás (s)	0.1	0.01
Material do tubo de reação	quartzo	cerâmica
Diâmetro interno do tubo de reação (m)	0.1	0.06
Comprimento do tubo de reação (m)	2	2
Janelas de observação	sim	sim
Sonda verticalmente móvel	sim	sim
Controlado por computador	sim	sim
Aquecimento	elétrica	elétrica
Número de zonas de aquecimento	1	5
Atmosfera (% O ₂ em N ₂)	1–20% O ₂	0–50% O ₂ ^b
Massa de amostragem/experimento (g)	20–100	10–300

^a CO precisa ser adicionado para alcançar temperaturas mais elevadas.

^b Altas concentrações de CO₂ até 100% em volume são disponíveis.

A mistura do gás no bocal cônico padrão do fluxo a distribuição de temperatura e a trajetória das partículas foram calculadas em diferentes pressões e vazões do gás por intermédio do programa PCOC do código computacional HTFS, desenvolvido no “Harwell Laboratory”, Inglaterra (Stopford e Windsor, 1991). Esses cálculos determinaram o formato ótimo do bocal cônico de mistura do gás e do combustível e indicaram que 0,06 m era um diâmetro conveniente para o tubo de reação. A magnitude dos efeitos de parede e a dimensão máxima da sonda de amostra determinaram o diâmetro mínimo para o tubo de reação. Esta minimização foi necessária para se obter uma vazão suficientemente alta (1-1,5 m/s), particularmente em elevadas pressões (15-20 bar), quando se utilizasse um pré-aquecedor elétrico do gás de tamanho moderado. O combustível era um carvão polonês cuja composição em peso era: 74% C, 4,5% H 1,5% N, 0,75% S e 10,0% cinzas. A quantidade de oxigênio (por diferença) era de 9%. Essa

amostra continha 31,5% de voláteis e o poder calorífico era de 30,0 MJ/kg. A composição elementar das cinzas, em peso, era: 45% SiO₂, 25% Al₂O₃, 10,5% Fe₂O₃, 7,0% CaO, 3,8% MgO, 2,3% K₂O, e 1,2% Na₂O.

Os efeitos do tamanho da partícula e da densidade na velocidade de estabilização foram calculados para se obter a diferença de velocidade entre o gás e a partícula em várias condições. A velocidade de estabilização é baixa (10% ou menos da velocidade do gás) com partículas menores que 125 µm em diâmetro se o fluxo de gás é superior a 1.5 m/s. O tamanho da partícula de carvão polonês foi variada entre 63 e 125 µm. O tamanho da partícula e a densidade, que afetam a velocidade de estabilização, mudam durante a queima, fazendo-se necessárias medidas de velocidade da partícula em diferentes distâncias do ponto de mistura do combustível com o gás.

A temperatura da superfície da partícula é medida por espectroscopia na emissão próxima do infra-vermelho. O espectro de emissão é medido por um espectrômetro Perkin-Elmer 1760 NIR equipado com um detector InAs refrigerado por nitrogênio líquido com uma faixa espectral de 10000-3300 cm⁻¹ (1-3 µm). A faixa de transmissão da fibra ótica está entre 10000-2500 cm⁻¹ (1-4 µm). A resolução do número exploratório utilizado é de 16 cm⁻¹ e 50 respectivamente. A função de resposta do instrumento foi determinada por meio de emissão no espectro do corpo negro de um forno. O espectro de radiação do meio (reator) é medida separadamente na ausência de alimentação de combustível (Saastamoinen et al., 1993).

5.3 Investigação Teórica de Diferentes Combustíveis

O efeito da pressão nas taxas de queima e um carvão betuminoso é investigada na Seção 5.3.1. Nas seções subseqüentes, será efetuada investigação adicional para um carvão do tipo antracito bem como para coque derivado de carvão. Dados experimentais

necessários para comparação com os resultados do modelo são tirados principalmente do reator PEF já descrito na Seção 5.2. Adicionalmente, dados experimentais (publicados) obtidos em reatores do tipo “drop-tube” bem como tubo de choque serão também empregados neste estudo. As comparações estão restritas principalmente a valores medidos de temperatura, tempo de queima e reatividade superficial das partículas. Distribuição de temperatura e composição do gás na camada limite podem ser previstas numericamente, porém a validação dos resultados é impossível uma vez que dados experimentais para tal região não são disponíveis.

A influência da pressão na pirólise de partículas de carvão já foi descrita. Para pequenas partículas e pressões não superiores a 15 bar, a produção de voláteis e a composição do gás são assumidas idênticas àquelas para 1 bar. Contudo, uma correção, na composição e no total produzido, deve ser introduzida se as previsões indicarem se a queima de voláteis e o total de gás combustível produzido exerce uma grande influência no regime de queima do carvão em condições de alta pressão.

O estudo paramétrico conduzido no Capítulo 4 mostrou que a oxidação de carvão betuminoso pode ocorrer em diferentes regimes na medida em que o tamanho da partícula, a temperatura do gás e a composição deste são variados. Também foi mostrado que aumentando-se a pressão do gás, com composição inalterada, diminuiu a temperatura de ignição heterogênea primária (TIH) do carvão.

A análise presente estende as investigações prévias na queima pressurizada de carvão. A principal preocupação aqui é averiguar se a reatividade da partícula é influenciada por alterações na pressão total do gás numa extensa variedade de composição e temperatura do gás, através dos processos relevantes que ocorrem na camada limite da partícula.

5.3.1 Carvão Betuminoso

A Fig. 5.2 mostra a temperatura e a massa normalizada transientes para uma partícula de carvão betuminoso de $120\ \mu\text{m}$ oxidando em diferentes pressões do gás contendo 6% em volume de O_2 . As constantes necessárias na modelagem são as mesmas empregadas no Capítulo 4, para um carvão betuminoso.

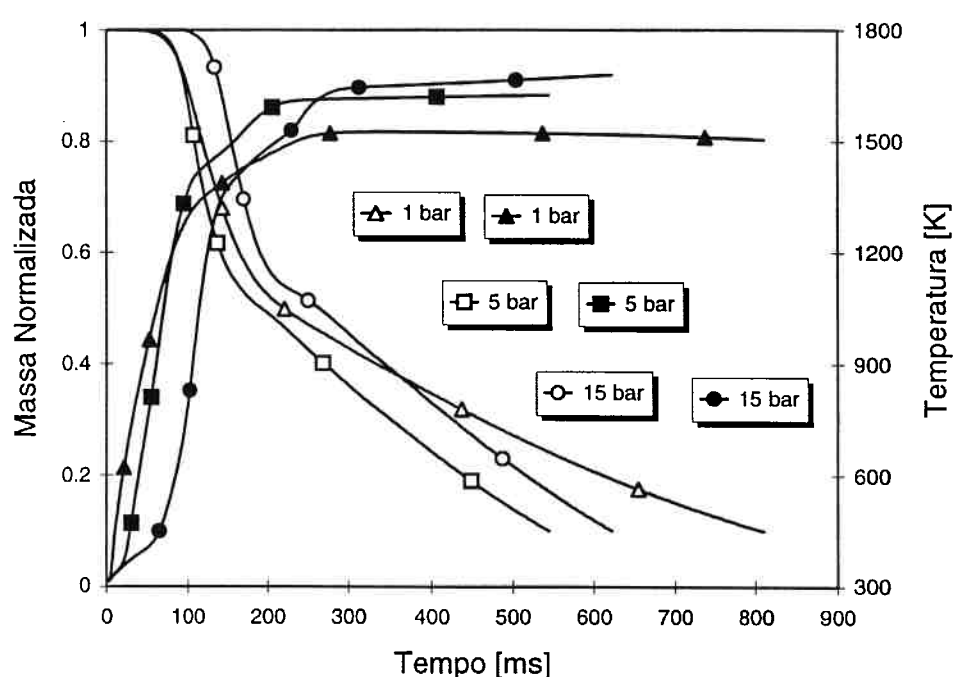


Figura 5.2: Massa normalizada e temperatura de uma partícula de $120\ \mu\text{m}$ (diâmetro) queimando num gás a $1200\ \text{K}$ com 6% em volume de O_2 . Símbolos abertos representam massa normalizada.

As fases de aquecimento da partícula, queima de voláteis e oxidação do coque estão claramente mostradas nas curvas. O aquecimento da partícula é mais lento em altas pressões para um dado volume de gás na camada limite (fronteira numérica) uma vez que existe mais massa a ser aquecida. A diferença de temperatura, no início da volatilização, pode ser negligenciada entre 1 e 5 bar. O início da pirólise para o caso a 15 bar é aproximadamente 50 ms mais longo se comparado com os outros casos. As

taxas de volatilização são mais elevadas a 5 bar, conforme a inclinação da curva de massa normalizada indica. O aquecimento da partícula devido a queima de voláteis é mais pronunciado na faixa entre 5 e 15 bar. Uma vez que a temperatura da partícula e a taxa de aquecimento são maiores a 5 bar, mais voláteis são produzidos e menos coque é deixado para queimar heterogeneamente. Estas tendências são melhores vistas com a ajuda da Fig. 5.3, onde a reatividade superficial da partícula ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) é plotada para uma variedade de pressões do gás.

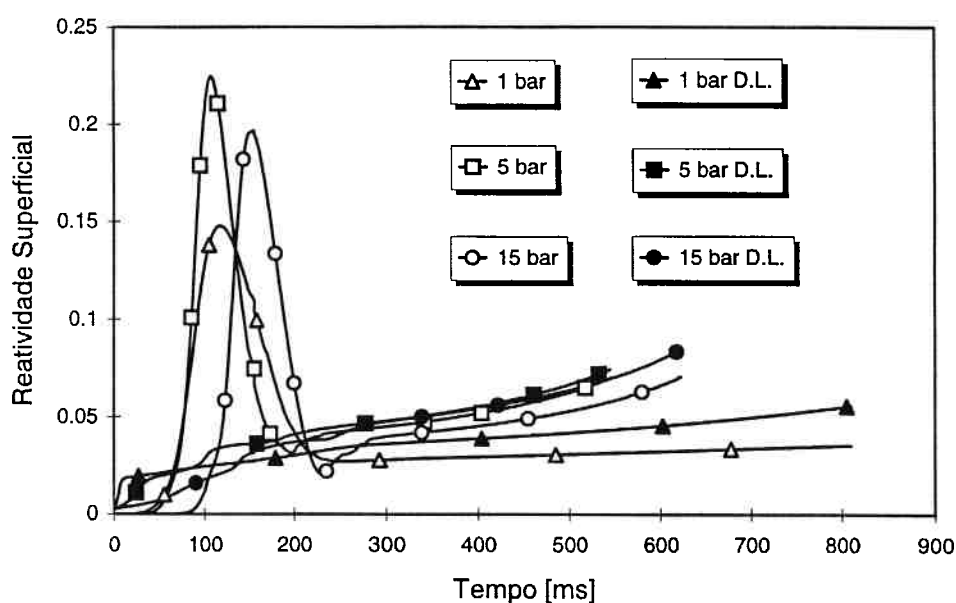


Figura 5.3: Reatividade superficial transiente de uma partícula de $120 \mu\text{m}$ de diâmetro queimando num gás a 1200 K contendo 6% em volume de O_2 .

Junto com a reatividade real, a Fig. 5.3 mostra as máximas taxas de queima (D.L.) atingíveis calculadas em função do fluxo máximo de oxigênio para a superfície da partícula. Este limite teórico está relacionado apenas com o regime de oxidação do coque. A reação heterogênea produz primariamente, ambos, CO e CO_2 . Uma vez que o oxigênio é consumido em diferentes taxas se o produto da reação heterogênea é CO ou CO_2 , uma correção apropriada deveria ser providenciada no cálculo desta taxa de queima máxima. A correta estequiometria é calculada então pela equação que fornece a

razão verdadeira de CO para CO₂ formada em função da temperatura da partícula. A máxima taxa de queima (kg/m²s) para a Reação R3.5 é calculada pela equação

$$\dot{s}_{\max}'' = \frac{v_s}{r_p} \bar{D}_{O_2m} (Y_{O_2} \rho_g)_{r=\infty}. \quad (5.1)$$

O coeficiente estequiométrico é dado por

$$v_s = \frac{2}{1 + \psi}, \quad (5.2)$$

onde ψ é obtido da razão CO para CO₂ formado (Eq. 3.4). O coeficiente médio de difusão do oxigênio na camada limite é calculado pelas equações de transporte descritas no Capítulo 2. Esta taxa limite não é, contudo, absoluta uma vez que existe evidência experimental que este limite teórico pode ser ultrapassado em alguns condições, Young e Niksa (1988). Esta taxa limite será, no decorrer do trabalho, referenciada como D.L. ("diffusion limit"). O regime de queima pode também ser estimado por intermédio do número de Damköler para a superfície (reações heterogêneas). Este grupo adimensional mede a razão entre a taxa de conversão química e a taxa de transporte difusivo do oxidante na forma

$$Da = \frac{k_r d}{v_s Sh D_{O_2m}}. \quad (5.3)$$

Está bem claro que quando a volatilização tem início, as taxas de queima, baseadas na superfície da partícula, são mais elevadas a 5 bar. O pico na curva de produção de voláteis ocorre mais rapidamente a 5 bar. A 10 bar, este pico ocorre depois e de maneira mais branda comparado com aquele a 5 bar. A 1 bar, o pico na produção de voláteis é menor que 0,15 kg/m²s, e o processo de pirólise se estende por muito mais tempo. Pode-se também concluir que após a fase de volatilização as condições para o progresso da queima são mais favoráveis a 5 bar.

O fluxo máximo de oxigênio para a partícula, como é normalmente calculado, assume que o filme de gás em volta da partícula é inerte (“frozen”). Desta forma, o oxigênio é consumido apenas na superfície da partícula pelo processo de adsorção. Se este limite se aplica, a queima é então controlada pela taxa de difusão do oxidante apenas a 5 bar, conforme as curvas na Fig. 5.3 indicam. A curva de queima real a 5 bar quase se confunde com a curva de máxima taxa de queima. As curvas das previsões a 1 e 15 bar estão abaixo das respectivas curvas de taxa de queima máxima. A 1 bar, a queima seria controlada por uma transição entre cinética química e difusão de oxigênio na camada limite.

A Tabela 5.2 mostra a fração mássica de O_2 , CO e CO_2 na superfície da partícula no tempo de 400 ms, quando a queima do coque prevalece.

Tabela 5.2: Fração mássica superficial de O_2 , CO e CO_2 a 400 ms.

espécies	1 bar	5 bar	15 bar
O_2	0.023	0.005	0.0011
CO	0.026	0.050	0.032
CO_2	0.058	0.065	0.090

Para o caso a 1 bar, em 400 ms, pode-se observar que a fração mássica de oxigênio na superfície é aproximadamente 5 e 20 vezes maior do que a 5 e 15 bar, respectivamente. Como consequência, a cinética química e a difusão nos poros limitariam a queima numa situação prática. A 15 bar, a oxidação do CO na camada limite reduz o fluxo de oxigênio para a superfície e aumenta a concentração de CO_2 na interface sólido-gás, melhorando o processo de gaseificação (reação $C-CO_2$). Contudo, a temperatura da superfície da partícula não é alta o suficiente para acelerar as reações de gaseificação. Nos casos onde ocorre rápida oxidação do CO na camada limite, um limite mais realístico para a taxa de difusão do oxidante deveria levar em consideração tais

processos. Conseqüentemente, o fluxo máximo de oxigênio diminuiria, pelo menos nos casos em que o número de Reynolds é baixo. A derivada do perfil de oxigênio em algum ponto entre a superfície da partícula e a região de máxima oxidação do CO poderia ser utilizado no cálculo deste limite. Contudo, é difícil se determinar precisamente os limites físicos desta zona de reação. Além disto, o fluxo de oxigênio não é somente afetado pelas reações homogêneas mas também pelos efeitos do fluxo de Stefan se as reações heterogêneas se tornam substancialmente rápidas.

Os números de Da transientes estão plotados na Fig. 5.4 como forma alternativa para se averiguar se a queima é controlada pela cinética química ou pela difusão do oxigênio na camada limite. Baseado no fato de que $Da \gg 1$ implica em regime limitado por difusão, pode-se concluir que somente a 1 bar a difusão nos poros e a cinética química teriam alguma influência na taxa de queima. A 1 bar, CO_2 é essencialmente o único produto, aproximadamente 80%, das reações de superfície. Esta reação produz três vezes mais calor se comparada com aquela cujo produto é CO, porém apenas metade de carbono é consumida por cada molécula de oxigênio.

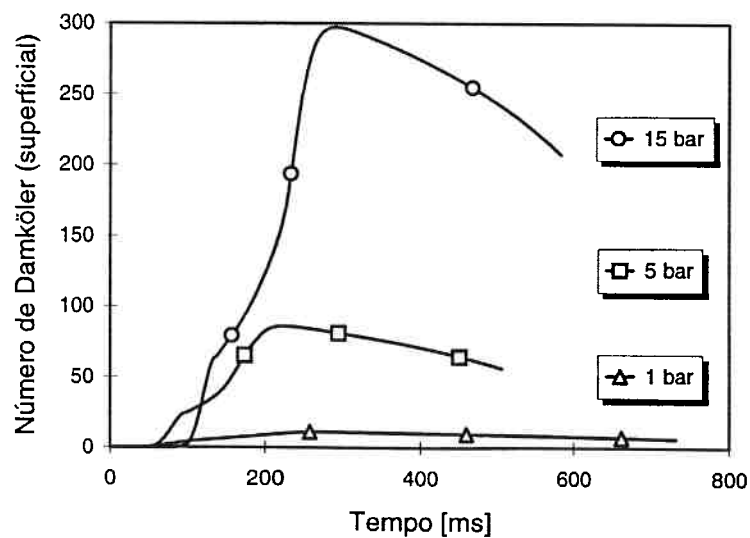


Figura 5.4: Número de Damköler (superficial) numa variedade de pressões.

Uma vez que as reações na fase gasosa são lentas, a fração mássica das espécies na superfície pode ser empregada para caracterizar a reação heterogênea dominante no processo de queima do coque. A fração mássica de CO_2 é mais alta em todas as pressões mas a fração mássica de CO se aproxima daquela do CO_2 somente a 5 bar. A redução da massa de coque é mais rápida a 5 bar, a despeito da temperatura da partícula ser ligeiramente inferior àquela a 15 bar. Isto pode ser explicado como segue. As reações na fase gasosa a 5 bar são mais intensas do que a 1 bar, porém mais lentas se comparadas com a queima a 15 bar. Portanto, CO deixa as vizinhanças da partícula sem nenhuma posterior oxidação. A 15 bar, a intensificação nas reações homogêneas reduz o fluxo de oxigênio para a superfície da partícula. A concentração de CO_2 nas proximidades da partícula é relativamente alta, porém a temperatura superficial é muito baixa para acelerar o processo de gaseificação. Desta forma, o CO_2 age como um gás inerte diminuindo a concentração da espécie oxidante na superfície da partícula. A 5 bar, as reações na fase gasosa não ocorrem de maneira tão intensa como a 15 bar, acarretando que mais oxigênio atinge a superfície da partícula de coque. O CO formado reage homogeneamente nas proximidades da superfície aumentando localmente a temperatura do gás que serve então de fonte de calor para a partícula.

A temperatura quase estacionária a 15 bar é mais alta do que a 5 bar. Em temperatura mais elevadas a formação de CO deveria aumentar e, como consequência, a taxa de queima. Contudo, a pressão elevada acelera as reações na fase gasosa resultando e menos oxigênio para as reações heterogêneas. A maior fração mássica de CO_2 na superfície da partícula é devido a conversão do CO na camada limite. Adicionalmente, a temperatura da superfície, em todos os casos, é tal que a oxidação do coque produz CO e CO_2 , simultaneamente.

A Fig. 5.5 mostra a fração mássica e a distribuição de temperatura na camada limite na queima a 5 bar. Dois estágios distintos são indicados: primeiro a 170 ms, quando a

oxidação de voláteis está ocorrendo e o segundo, a 378 ms, na fase de queima do coque. A frente de chama da queima dos voláteis está localizada próximo de 5 raios da partícula no tempo indicado. Em aproximadamente 10 raios da partícula, a fração mássica de oxigênio é metade daquela da fronteira do sistema (“bulk”). Entre 5 e 10 raios da partícula, o intenso decaimento do oxigênio é função da oxidação homogênea do CO.

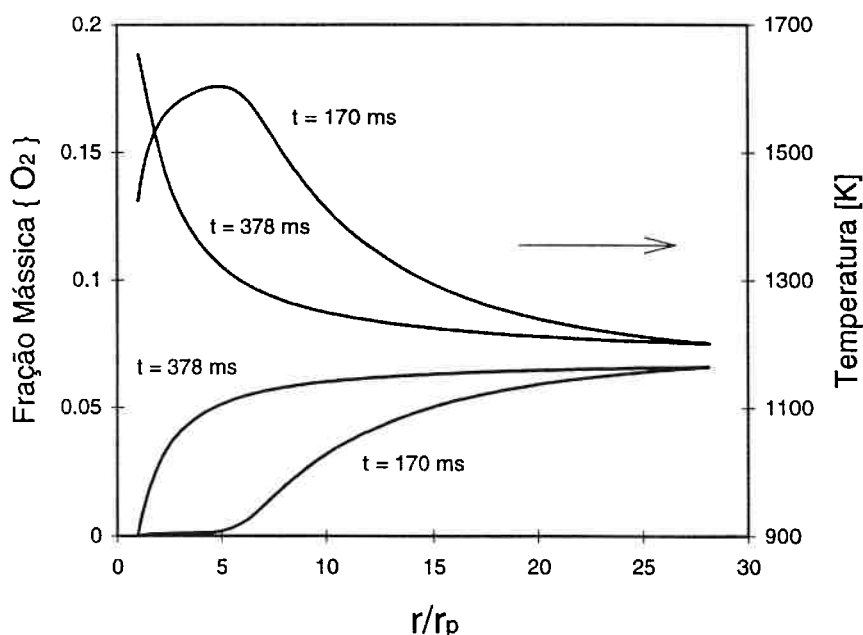


Figura 5.5: Distribuição de temperatura e fração mássica de O_2 na camada limite em dois regimes de queima (voláteis e coque) a 5 bar.

Este decaimento continua de 5 raios da partícula até a superfície, embora em taxas mais lentas. Essas curvas estão, pelo menos qualitativamente, de acordo com aquelas em condições atmosféricas.

Em virtude da mais alta reatividade superficial, o tempo de queima a 5 bar é mais curto do que a 15 bar, a despeito do fato de a temperatura máxima observada ocorrer na pressão de queima mais elevada. Esse resultados podem indicar a existência de uma pressão total ótima para um dado tamanho de partícula, composição do gás e

temperatura, na queima de carvão betuminoso, pelo menos em relação a reatividade. Saastamoinen et al. (1993) mediram, com auxílio do reator PEF, a influência da pressão nas taxas de queima de partículas de carvão betuminoso (100-125 μm) a 1143 K, 6% em volume de O_2 . Eles observaram que um aumento de pressão de 1 a 3 bar eleva substancialmente a taxa de queima deste carvão. Um aumento posterior na pressão, de 3 para 13 bar, promoveu modestas melhorias na taxa de queima das partículas.

Mühlen e Schulte (1989) mostraram, por meio de trabalho experimental, que a pressão não exerce influência nas taxas de queima de grandes partículas de carvão betuminoso (315-500 μm) com gás a 1123 K. Embora a pressão parcial do oxigênio pudesse ser ajustada em qualquer nível no reator tipo “drop-tube” não está claro a exata composição do gás empregada nos experimentos. Normalmente, para grandes partículas, o mecanismo de controle da queima é a difusão do oxigênio na camada limite, que é independente da pressão. Então, para carvão de elevada reatividade o efeito da pressão deve ser fraco ou mesmo nulo conforme apontado por Saastamoinen et al. (1996).

Lester et al. (1981) conduziram experimentos de queima pressurizada de carvão num reator convencional do tipo tubo de choque, apropriado para partículas pequenas (4-25 μm). O equipamento permite atingir temperaturas do gás da ordem de 1656 K, com a pressão variando de 5,5 a 10 atm, com a fração molar do oxigênio na faixa de 0,1 a 0,5. Surpreendentemente, eles observaram que as reações na superfície do coque variaram inversamente com a pressão total do gás na queima de carvão betuminoso.

Resumindo as tendências reportadas, baseadas em trabalhos experimentais, poder-se-ia concluir que a taxa de queima é independente da pressão para grandes partículas de carvão betuminoso ($\approx 300 \mu\text{m}$) em baixas temperaturas, altamente dependente em baixas pressões e tamanhos médios ($\approx 100 \mu\text{m}$) e inversamente dependente para pequenas partículas ($\approx 20 \mu\text{m}$) e altas temperaturas.

As previsões do modelo, na faixa de 1 a 15 bar estão em concordância com os dados de Saastamoinen et al. (1996) apenas em baixas pressões (1 a 5 bar), isto é, aumentando-se a pressão aumenta-se a taxa de queima. Para pressões mais elevadas (5 para 15 bar), os cálculos do modelo proposto indicam as mesmas tendências observadas por Lester et al. (1981). O aumento da pressão reduz a reatividade da partícula.

Esta análise preliminar, contudo, foi feita apenas com um ponto de partida para uma investigação mais profunda. Um estudo paramétrico se faz necessário como uma tentativa para se interpretar porque as taxas de queima obtidas experimentalmente estão em aparente discordância entre diversos os grupos.

Primeiramente, foram realizadas previsões para pequenas partículas de carvão betuminoso, nas mesmas condições dos experimentos de efetuados por Lester et al. (1981). A Tabela 5.3 mostra os resultados calculados para 90% de queima bem como a temperatura máxima da partícula em diversas condições de queima. A fração mássica do oxigênio foi fixada em 6,6%.

Tabela 5.3: Temperatura máxima da partícula e tempo de queima (90%) numa variedade de condições de queima.

diâmetro [μm]	p [bar]	T_g [K]	T_p - máxima [K]	90% queima [ms]
15	5,5	1650	1984	6,6
	10,0	1650	2032	6,85
30	6,0	1450	1844	27,55
	12,0	1450	1893	31,05

A investigação foi realizada para dois grupos de tamanho de partícula. A diferença no diâmetro da partícula entre um grupo e outro é exatamente o dobro; contudo, as dimensões estão dentro dos experimentos de Lester et al. (1981). Para cada grupo a pressão é praticamente dobrada com a fração mássica de oxigênio mantida fixa. A diferença de temperatura do gás entre os dois grupos é de 200 K.

A temperatura máxima da partícula não muda significativamente na medida em que a pressão aumenta, para ambos os tamanhos de partícula. Tempos de queima relativos, contudo, mostram uma influência mais pronunciada, aumentando-se a pressão e dobrando-se o tamanho da partícula. A análise em seguida é válida para ambos os grupos (tamanho de partícula).

As previsões do modelo estão de acordo com as tendências observadas nos experimentos do tubo de choque, embora a queda na taxa de reação, tomada experimentalmente, é bem mais expressiva do que àquelas calculadas. Dobrando-se a pressão total eleva-se a temperatura da partícula somente em 2,5%. Em virtude da dependência exponencial da taxa de reação, a reatividade da partícula deveria por sua vez aumentar, com as outras condições inalteradas. Os números de Damköler são bem mais altos que 1 para ambos os grupos, o que implica em regime queima controlado pela difusão do oxigênio. Embora o número de Damköler médio para o caso de alta pressão seja duas vezes maior que o caso a baixa pressão, o fluxo de oxigênio para a superfície da partícula parece ser mais crítico em elevadas pressões. A taxa de reação máxima (teórica) é a mesma para ambos os casos, porque o fluxo de oxigênio para a superfície da partícula é o independente da pressão. Portanto, somente a mudança na pressão não pode explicar as diferenças observadas nas taxas de queima. Baseado nisto, Lester et al. (1981) criticaram este efeito inverso da pressão na reatividade da partícula baseando-se nas características físicas do sólido. Eles fizeram cálculos adicionais para determinar a área total da partícula exposta ao oxigênio a 5,5 e 10 bar. A área real a 5,5 bar era 10 vezes a área externa superficial da partícula (baseada no diâmetro) enquanto que, a 10 bar, a área total exposta ao oxigênio era somente 6 vezes a área externa. Conseqüentemente, se as taxas de reação fossem recalculadas, baseado na área total disponível para adsorção, os valores obtidos mater-se-iam quase constantes em ambas as pressões de queima. Espera-se que se uma correlação experimental pudesse ser incluída

no modelo, os resultados mostrariam uma concordância bem melhor. Após aplicar-se tais correções, as taxas de queima não seriam influenciadas pelo aumento de pressão, no caso de pequenas partículas oxidando em altas temperaturas. Estas tendências, então, estariam de acordo com os resultados experimentais obtidos por Mühlen e Schulte (1989) na oxidação de grandes partículas em baixas temperaturas.

Foi mostrado, no caso atmosférico, que pequenas partículas queimam simultaneamente por intermédio de reações homogêneas e heterogêneas. Em altas pressões esta sobreposição também ocorre, porém de forma mais branda. No sentido de se analisar a influência das reações na fase gasosa na taxa de queima de partículas de carvão betuminoso, o tamanho destas deve ser aumentado de tal forma que a fase de queima dos voláteis seja separada da fase de queima do coque. Desta forma, o tamanho da partícula deve ser aumentado a um diâmetro que seja superior ao crítico. O tamanho deve ser tal que as taxas de volatilização sejam suficientes para sustentar uma frente de chama em torno da partícula.

Os cálculos foram feitos para partículas de carvão betuminoso de diâmetro 120 μm numa variedade de pressões. Primeiro, a razão entre a pressão parcial do O_2 e a pressão total do gás é mantida constante em 10% com a temperatura ajustada para 1175 K.

Espera-se que a influência da pressão seja fraca, uma vez que ao se aumentar a pressão total do gás, a pressão parcial do oxigênio é elevada na mesma proporção. Saastamoinen et al. (1996) mediram o tempo de queima de 90% da massa inicial de um carvão betuminoso (polonês) classificado numa faixa de tamanho de 140-180 μm numa variedade de pressões e composição do gás. Os resultados experimentais foram utilizados na determinação da seguinte equação de regressão para o tempo de 90% de queima:

$$t_b = 1276 - 0.405T_g - 125p - 7330p_{\text{O}_2} - 1037p_{\text{CO}_2} -$$

$$\frac{1}{6578.9} T_g^2 + 416p^2 + 26500p_{O_2}^2 + 4650p_{CO_2}^2 \quad (5.4)$$

As unidades são ms para o tempo de queima, Mpa para a pressão e Kelvin para a temperatura do gás. O erro nas previsões são de ± 40 ms. O carvão betuminoso utilizado continha 31,9% de voláteis e 9,0% de cinzas. Os experimentos foram realizados fixando-se todos os parâmetros, exceto um, em cada ensaio. A temperatura do gás foi variada de 1073–1473 K. Variações na pressão total do gás ficaram restritas na faixa de 2 a 8 bar, numa composição do gás em que a pressão parcial do oxigênio foi ajustada de 0,5 a 2 bar. Baseados nas observações experimentais, eles concluíram que a presença de CO_2 no gás tinha um efeito muito fraco nas taxas de queima de um carvão Polonês. No mecanismo de reação da fase gasosa adotado neste trabalho existe uma reação reversa para a oxidação do CO. Esta reação foi incorporada para manter o calor total gerado na oxidação dos hidrocarbonetos dentro de níveis mais realísticos. As taxas experimentais derivadas para estas reações foram obtidas com ar sendo o oxidante. Portanto, o nitrogênio era uma espécie inerte neste mecanismo. Se por outro lado, o CO_2 está presente em altas concentrações o mecanismo utilizado aqui poderia dar resultados não realísticos conforme observado por Yossefi et al. (1995). Conseqüentemente, o gás oxidante nos cálculos do modelo é uma mistura de O_2 e N_2 , apenas.

O resultados do modelo e o tempo de queima calculado pela Eq. 5.4 (regressão experimental) estão mostrados na Tabela 5.4. Valores medidos da Eq. 5.4 foram tirados de Saastamoinen et al. (1996). A equação 5.4 é válida para partículas na faixa de 140–180 μm de diâmetro. Nas investigações teóricas, o diâmetro da partícula foi mantido em 160 μm . A densidade inicial da partícula foi ajustada para 1350 kg/m^3 nos cálculos teóricos. As taxas de volatilização foram obtidas com auxílio das constantes de Kobayashi.

Tabela 5.4: Tempos de queima medidos (Eq. 5.4) e calculados numa variedade de pressões com a razão entre a pressão parcial do oxigênio e do gás mantida em 10%. Pressão parcial do CO₂ é ajustada para zero e o gás está a 1175 K.

p [bar]	Eq. 5.4 [ms]	p_{O_2} [bar]	T_p [K] calculado	90% queima [ms]
2	446	0.2	1757	497
4	356	0.4	1854	510
6	320	0.6	1873	536
8	340	0.8	1869	562

Os parâmetros empregados nas reações heterogêneas foram retirados da Tabela 3.2. Tais condições serão mantidas inalteradas enquanto se analisa o carvão betuminoso, ou se dito de outra forma. Para se evitar mal interpretações nas discussões seguintes resultados medidos se referem àqueles obtidos da Eq. 5.4.

As Figuras 5.6a , 5.6b, 5.6b e 5.6b mostram a temperatura transiente da partícula, a massa normalizada, a reatividade superficial e a localização normalizada da chama, respectivamente, para os casos indicados na Tabela 5.4.

Os resultados mostram um aumento no tempo e queima na medida em que a pressão é elevada, que não está em completa concordância com os resultados experimentais da Eq. 5.4. Os resultados medidos apresentam inicialmente um decréscimo no tempo de queima no intervalo de 2 a 6 bar, seguido de um aumento do tempo de 6 a 8 bar. Medidas da temperatura da partícula não foram apresentadas para o caso do carvão betuminoso. Os valores de temperatura calculados que aparecem na Tabela 5.4 foram tirados no momento final da queima (90% queima). Para pressões maiores que 2 bar não é possível se observar um estado quase permanente do processo de queima do coque, conforme as curvas da Fig. 5.6a indicam. As reações heterogêneas acontecem de tal forma que a temperatura da partícula aumenta de maneira constante. A 2 bar, porém, é possível se verificar um regime de queima quase estacionário na fase de oxidação do coque.

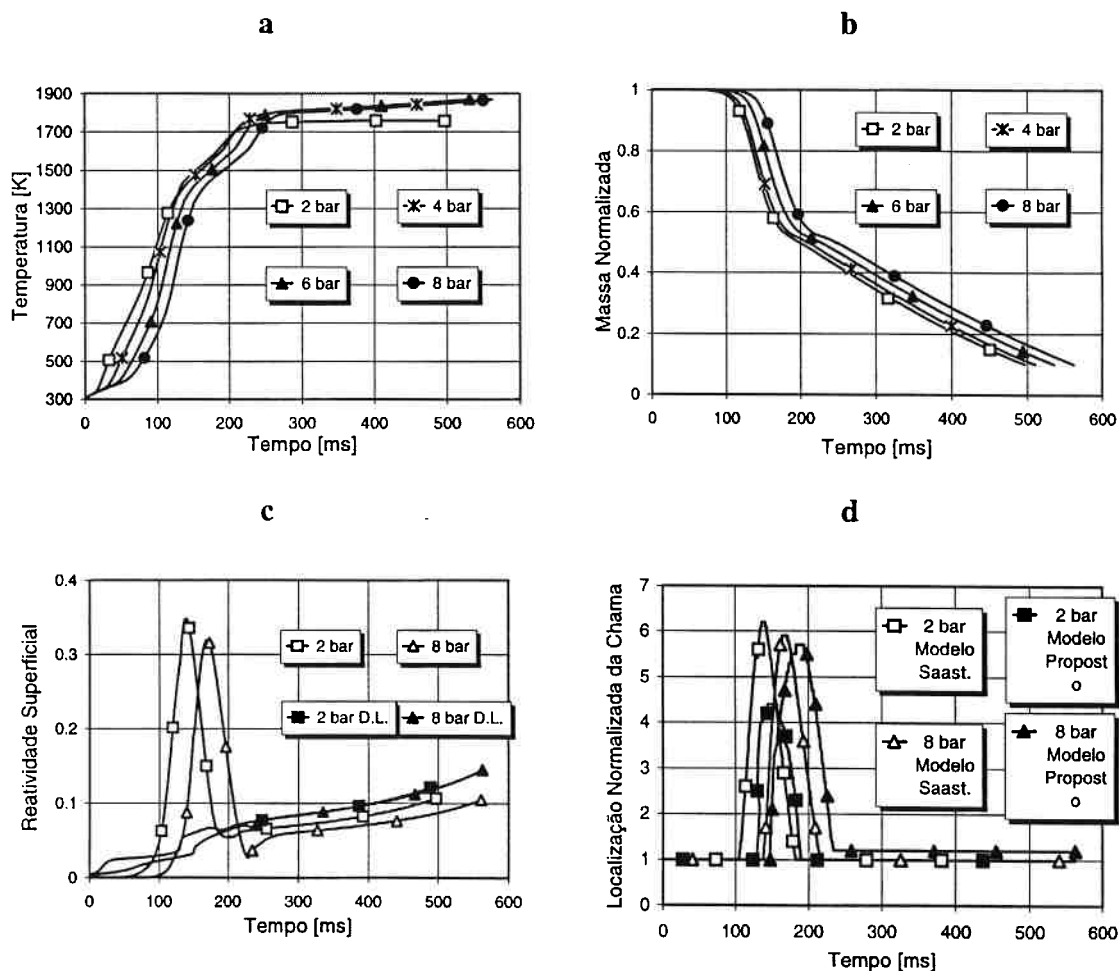


Figura 5.6: Temperatura da partícula (a), massa normalizada (b), reatividade superficial ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) e localização normalizada da chama (d) para o casos indicados na Tabela 5.4.

O aquecimento da partícula é também diferente para cada nível de pressão. A fronteira numérica do gás (“bulk”) onde a temperatura e a composição do gás são mantidas constantes é fixa e geometricamente igual em todas as simulações. Esta fronteira numérica estabelece o volume de gás que envolve a partícula. O aumento da densidade do gás, devido ao aumento da pressão, implica em mais massa que precisa ser aquecida. O processo de armazenagem de calor pelo gás atrasa o início da pirólise na medida em que a pressão aumenta, que por sua vez prolonga o tempo total de queima. No tempo de 60 ms a diferença na temperatura das partículas entre 2 e 8 bar pode atingir 300 K. Um pouco antes do momento de rápida evolução de voláteis esta diferença é ainda mais

pronunciada. Esta diferença afeta o ponto em que ocorre a TIH e o progresso da queima da partícula. O comportamento geral da queima é similar, conforme as curvas de massa normalizada indicam (Fig. 5.6b).

As curvas de temperatura, quando ocorre volatilização, são ligeiramente diferentes a 2 e 8 bar. Tal comportamento é melhor compreendido examinando-se os efeitos das reações na fase gasosa no aquecimento da partícula. Primeiro, é preciso atentar para a reatividade superficial na fase de queima de voláteis a 2 e 8 bar (Fig. 5.6d). O início da volatilização ocorre mais tarde a 8 bar, mas o pico na reatividade superficial é apenas levemente inferior se comparado com o caso a 2 bar. O comportamento geral sob queima é bastante similar, conforme a forma das curvas indicam. Os símbolos fechados na figura indicam a máxima taxa de queima teórica calculada pela difusão do oxigênio na camada limite (D.L.). Uma vez que a pressão não afeta esta taxa, os limites máximos de queima a 2 e 8 bar se confundem se as diferenças nas temperaturas médias da camada limite gasosa forem desprezíveis. Contudo, os regimes de queima reais (calculados) são ligeiramente diferentes a 2 e 8 bar. A 2 bar, a taxa de queima se aproxima do regime limitado por difusão (taxa máxima teórica) enquanto que a 8 bar a queima parece ser ainda substancialmente limitada pela difusão do O_2 , a despeito da curva estar localizada abaixo da curva de queima máxima. Isto é causado pela oxidação do CO nas proximidades da superfície da partícula o que reduz o acesso do oxigênio para as reações heterogêneas. Tais processos que se estabelecem nas camada limite podem afetar significativamente a condução de calor bem como o fluxo de oxigênio para a partícula. A Fig. 5.6d mostra a localização normalizada transientes da frente de chama, a 2 e 8 bar, calculada pelo modelo de Saastamoinen e pelo modelo proposto neste trabalho. Um comportamento singular é observado para o caso de alta pressão. A distância da frente de chama dos voláteis é reduzida, conforme esperado, se a pressão é elevada de acordo com os cálculos de Saastamoinen et al. (1993). Esta tendência é

contrária àquelas obtidas pelo modelo presente. Em níveis atmosféricos, conforme apresentado no Capítulo 4, a utilização de modelos simplificados no cálculo da localização da chama usualmente posiciona a chama mais afastada da superfície se comparado com as previsões do modelo proposto.

Já foi mostrado que o aumento da pressão na queima de carvão betuminoso não é acompanhado por aumento proporcional na taxa de reação da partícula (Saastamoinen et al., 1993). Além disto, Mühlen e Schulte (1989) afirmaram que a pressão não exerce nenhuma influência na queima de grandes partículas de carvão betuminoso. Baseado nestas observações experimentais e na verificação de que o modelo detalhado reproduz estas tendências, uma investigação mais profunda dos processos que ocorrem na camada limite se faz essencial. Qualquer explicação para esta mudança inesperada na localização da chama (afastamento da superfície) em altas pressões deve recair na oxidação das espécies químicas combustíveis, isto é, hidrocarbonetos e o CO do balanço. As curvas de distribuição de temperatura e fração mássica na camada limite podem auxiliar na elucidação desta tendência. A Fig 5.7a e 5.7b mostram a fração mássica de voláteis, CO e O₂ bem como a distribuição de temperatura na camada limite para os casos a 2 e 8 bar.

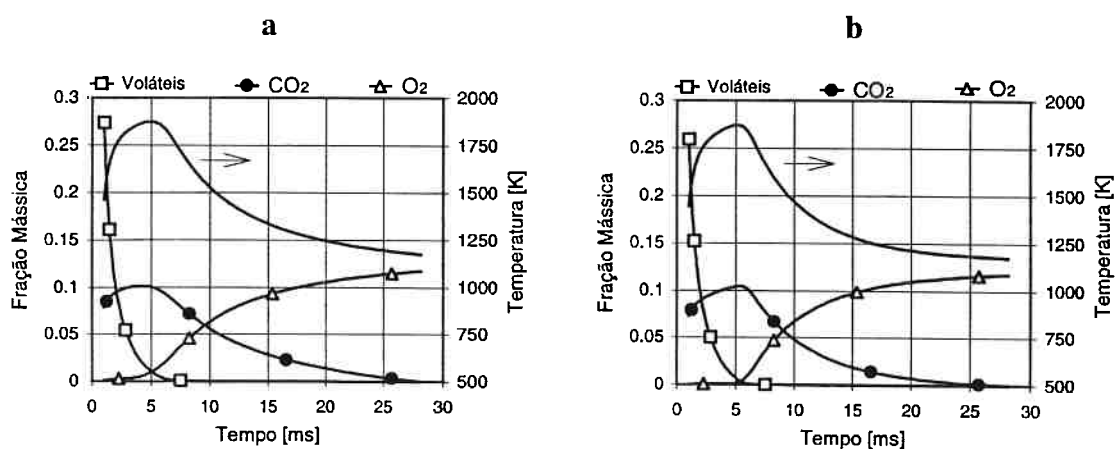


Figura 5.7: Distribuição de temperatura e fração mássica (voláteis, CO₂ e O₂) na camada limite a 2 e 8 bar, outras condições conforme a Tabela 5.4.

As curvas de temperatura mostram que as zonas de reação são de algum modo similares. Esta zona de reação pode ser dividida em duas sub-regiões. Uma próxima à partícula onde a conversão primária dos hidrocarbonetos ocorre. O CO gerado deste primeiro passo da oxidação é posteriormente reduzido a CO₂ numa região bem mais extensa na medida em que se difunde para longe da partícula. Isto, obviamente, reduz a disponibilidade de oxigênio para a conversão primária dos hidrocarbonetos.

As zonas de reação, contudo, não são completamente similares, conforme o pico de temperatura a 8 bar indica. A contra difusão de combustível, seja hidrocarboneto ou CO, e oxigênio é mais visível a 2 bar. O decaimento dos voláteis indica uma diferença quase nula a 2 e 8 bar. Isto não é verdadeiro para o decaimento do oxigênio. A fração mássica de oxigênio é praticamente zero antes de 5 raios da partícula para o caso de alta pressão. Este decaimento acentuado indica uma aceleração nas oxidação homogênea do CO. Contudo, a taxa de reação dos hidrocarbonetos deve diminuir se a pressão aumenta, como consequência do mecanismo a dois passos adotado neste trabalho. Sendo assim, a intensificação nas reações homogêneas deve ser devido ao aumento na taxa de conversão do CO. Uma análise crítica dos mecanismos globais de reação para a oxidação dos hidrocarbonetos, conforme utilizado neste trabalho, é portanto necessária.

Westbrook e Dryer (1984) apontaram que a taxa de reação de hidrocarbonetos varia com o tipo de combustível; razão de equivalência, pressão e outros parâmetros. Com relação à influência da pressão, o aumento desta seguido de diminuição na taxa de conversão dos hidrocarbonetos. A explicação para tal comportamento vem da fragmentação inicial da molécula de combustível em espécies intermediárias menores, antes de no final ser convertida em produtos tais como H₂O e CO₂. Mais especificamente, eles afirmam que no caminho das reações a competição por átomos de H exerce uma função mais importante a medida em que a pressão é alterada. Qualquer perturbação que aumente a produção de átomos de H acelerará a taxa global da queima por intermédio do aumento

líquido na quantidade de ramificação da cadeia. Por outro lado, os processos que reduzem a população de átomos de H e qualquer reação em competição com a reação $H + O_2 = O + OH$ inibirá a combustão. De fato, para pressões superiores a 1 bar surge uma reação que compete com aquela citada acima de forma a alterar a conversão final do hidrocarboneto. Mais importante ainda, este fenômeno é independente do tipo de combustível sendo oxidado. Desta forma, qualquer hidrocarboneto exibirá uma dependência não-linear da velocidade de queima com a pressão. A Fig. 5.8 mostra a influência da pressão na velocidade de chama para três espécies.

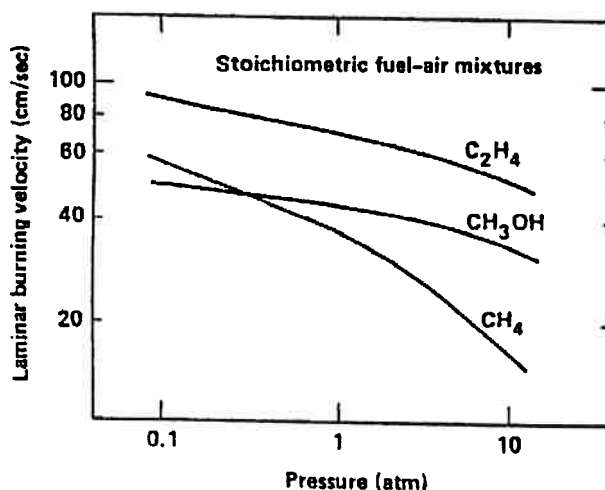


Figura 5.8: Velocidade de queima laminar em função da pressão para diferentes hidrocarbonetos, Westbrook e Dryer (1984).

Este quadro até agora apresentado será completado pela introdução do papel da conversão do CO no mecanismo geral de oxidação de hidrocarbonetos. Se o CO é oxidado num ambiente livre de átomos de H, sua conversão é de certo modo simples e ambos os mecanismos a seguir ocorrem,



Por outro lado, a presença de átomos de H introduz uma complexidade adicional ao mecanismo de oxidação do CO. Este sistema relativamente simples torna-se fortemente acoplado ao sub-mecanismos do sistema H₂-O₂ por meio de



A Reação R5.4 é bem menos importante que a Reação R5.3, embora possa se tornar significativa em altas pressões. Como consequência, a taxa de conversão do CO fica diretamente relacionada a disponibilidade de radicais OH. Uma vez que a taxa da Reação R5.3 é menor que a taxa das reações entre os radicais OH e os hidrocarbonetos, estas espécies (C_xH_y) agem como inibidores da oxidação do CO. A Reação R5.3 acelerará expressivamente assim que os hidrocarbonetos e algumas espécies intermediárias tenham sido consumidos (Westbrook e Dryer, 1984).

As reações mencionadas acima não pertencem diretamente aos mecanismos globais de reação adotados neste trabalho. Contudo, as constantes empregadas na formulação do mecanismo duplo passo reproduzem bem as variações na velocidade de chama com a pressão, a razão de equivalência e os limites de flamabilidade. Neste mecanismo, os expoentes do combustível e do oxidante são ajustados de tal forma que as previsões de velocidade de chama são melhoradas para uma larga faixa de razões de equivalência (combustível-ar) e pressões de queima. A velocidade da chama, desta forma, depende do expoente da concentração do combustível em misturas ricas e no expoente da concentração do oxigênio em misturas pobres. Correções na velocidade da chama em função de mudanças na pressão são obtidas pela soma dos expoentes (Westbrook e Dryer, 1981). Por tais meios, a natureza seqüencial da oxidação de hidrocarbonetos é mais precisamente determinada. Adicionalmente, a reação reversa da oxidação do CO

assegura que o calor liberado pelas reações estará limitado dentro de valores mais realísticos (Westbrook e Dryer, 1984).

A forma das zonas de reação a 2 e 8 bar mostram as mesmas tendências na região de conversão primária dos hidrocarbonetos, mas na zona de oxidação do CO ocorre uma intensificação nas reações na medida em que a pressão é elevada. Contudo, a fonte geradora de CO é ainda a conversão primária dos hidrocarbonetos. Assim, as taxas de reação do CO não podem se tornar mais rápidas do que as taxas de conversão dos hidrocarbonetos. O fato de a oxidação do CO ser intensificada encurta a zona de chama na direção da região de oxidação primária dos hidrocarbonetos. Além disso, o calor liberado na zona de oxidação do CO é muito maior do que aquele oriundo da conversão dos hidrocarbonetos. Esta geração de energia em grandes escalas na região de oxidação do CO desloca a chama afastando-a da superfície da partícula, conforme indicado na Fig. 5.6d. Parte deste calor, contudo, é perdido por condução para o ambiente. Uma vez que a 8 bar a zona de reação está localizada um pouco mais afastada da partícula, comparado com o caso a 2 bar, a temperatura da partícula ao final do processo de volatilização é menor do que daquela a 2 bar. Um regime de queima permanente do coque é imediatamente estabelecido, para o caso a 2 bar, e a conversão deste se processa a taxas quase que constantes. A 8 bar este regime permanente não é bem estabelecido. Após a extinção da chama de voláteis, a ignição heterogênea secundária do coque ocorre e a temperatura da partícula continua a aumentar em função das reações na superfície. Rápida oxidação do CO acontece próximo à superfície da partícula alterando substancialmente o fluxo de calor e massa em direção ao sólido.

Ambos os processos são melhores entendidos se a distribuição de temperatura na camada limite bem como a fração mássica de algumas espécies são mostrados graficamente.

As Fig. 5.9a e 5.9b mostram a distribuição de temperatura e a fração mássica de CO, O₂ e CO₂ a 2 e 8 bar, respectivamente. O tempo de queima é de 294 ms a 2 bar e 349 ms a 8 bar. Pico de temperatura na camada limite ocorre apenas no caso de alta pressão. Este pico é caracterizado pela conversão rápida do CO na camada limite. Esta zona e reação, nas proximidades da partícula, aumenta consideravelmente a produção de CO₂ e reduz a disponibilidade de oxigênio na oxidação do coque. Em contra partida, o CO₂ produzido difunde para a superfície da partícula intensificando o processo de gaseificação.

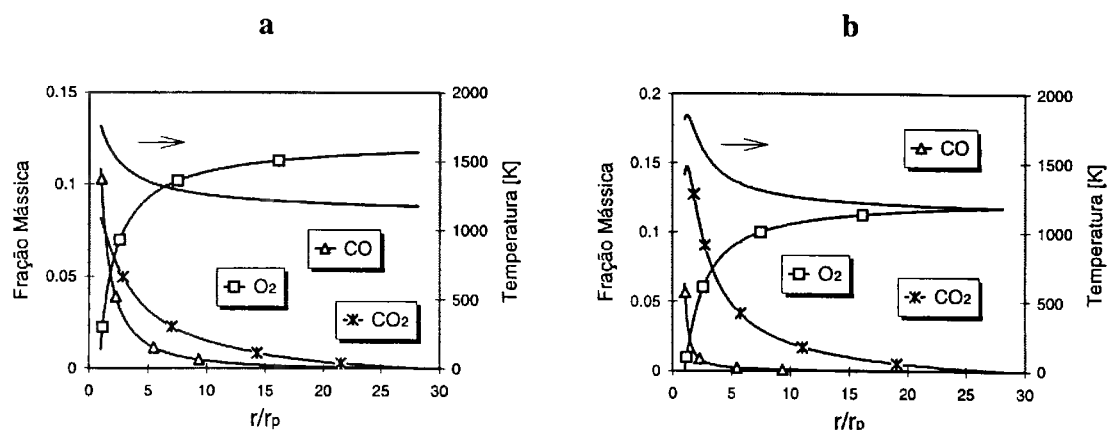


Figura 5.9: Distribuição de temperatura e a fração mássica de CO, O₂ e CO₂ a 2 e 8 bar, respectivamente, outras condições conforme a Tabela 5.4.

As taxas de adsorção do CO₂ seguido da dessorção do CO formado tornam-se tão rápidas que os processos de gaseificação e oxidação são de mesma ordem. Além do fluxo de oxigênio, o balanço de calor da partícula é também alterado em função das características endotérmicas da reação de gaseificação. Não obstante, o calor gerado na oxidação homogênea do CO adicional formado, nas proximidades da partícula, é conduzido parcialmente de volta quase eliminando os efeitos da absorção de calor pela gaseificação. Um estado quase estacionário é então alcançado.

A taxa de queima máxima (teórica) dada pela taxa de difusão do oxigênio para a partícula, calculada sem incluir os efeitos destas reações na fase gasosa, deve ser vista com certo criticismo. Annamali e Durbetaki (1976) afirmaram que um ponto de máximo

na taxa de queima pode ser determinado entre as taxas de difusão do CO e do CO₂ produzidos na superfície. Então eles fizeram três hipóteses. Primeiro, CO é o único produto na superfície e a oxidação deste é lenta (“frozen conditions”). Em tais condições, para cada molécula de oxigênio que atinge a superfície da partícula dois átomos de carbono são removidos. Se as reações na fase gasosa são rápidas, CO₂ é formado nas vizinhanças do sólido. Conseqüentemente, para cada mol de oxigênio que difunde para a superfície, a zona de reação na fase gasosa “filtra” metade para reduzir o CO para CO₂. Portanto, apenas um átomo de carbono pode ser removido do sólido. Baseado nestes fatos, eles concluíram que o pico na taxa de queima existe se ocorrer reações heterogêneas de forma relativamente rápida seguida de lenta oxidação do CO. Contudo, no estudo apresentado por eles, não foi considerado o processo de gaseificação, isto é, o CO₂ reagindo heterogeneamente na superfície da partícula. Se a temperatura da partícula é alta, bem como a concentração do CO₂, o processo de gaseificação pode competir com as reações de oxidação heterogênea, conforme mostrado na Fig. 5.9b.

Este complexo fenômeno, onde ocorrem reações heterogêneas e oxidação de CO nas vizinhanças da partícula, acoplado aos processos de transferência de calor e massa determina um regime de queima que é muito difícil de ser previsto por modelos simplificados

Na Tabela 5.4, a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás foi mantida constante. Agora, a pressão parcial do oxigênio será mantida inalterada e a pressão total do gás será variada. A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos pela Eq. 5.4 (medidos) bem como aqueles determinados pelo modelo conforme o plano de variação estabelecido. Os valores experimentais são de Saastamoinen et al. (1996). Qualitativamente falando, os resultados calculados estão de acordo com aqueles medidos. O aumento da pressão, mantendo-se a pressão parcial do oxigênio constante,

diminui a taxa de queima. Os valores calculados para o tempo de queima variam de 80 a 150% se comparados com os valores medidos.

Tabela 5.5: Tempos de queima medidos (Eq. 5.4) e calculados numa variedade de pressões com pressão parcial do oxigênio constante. Pressão parcial do CO₂ é zero.

p [bar]	Eq. 5.4 [ms]	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% queima [ms]
4	325	0,5	1150	1930	437
4	169	0,5	1350	1980	398
6	384	0,5	1150	1749	690
6	227	0,5	1350	1884	570
8	475	0,5	1150	1632	1003
8	340	0,5	1350	1783	802

Os experimentos foram realizados com partículas na faixa de 140–180 μm de diâmetro. A densidade inicial da partícula também é um fator determinante do tempo total de queima quando se comparam valores calculados contra experimentais. Por essas razões, a análise que se segue é realizada numa base relativa. A razão entre dois tempos de queima consecutivos, obtidos do modelo, é calculada e comparada à mesma razão obtida experimentalmente, nas mesmas condições de queima. O aumento relativo no tempo de queima medido, de 4 para 6 bar, é de 18,2% e de 6 para 8 bar é de 23,6%, com o gás a 1150 K. Elevando-se a temperatura do gás para 1350 K e aumentando-se a pressão de 4 para 6 bar, o aumento relativo no tempo de queima medido passa para 34,3% enquanto que de 6 para 8 bar resulta num aumento relativo do tempo de queima de 49,8%. A mesma análise aplicada para os tempos calculados pelo modelo fornece uma dependência mais pronunciada da pressão na taxa de queima. Os efeitos, contudo, são de certo modo amortecidos em altas temperaturas. Por exemplo, o tempo de queima calculado a 1150 K aumenta relativamente em 57%, de 4 para 6 bar e 45,3% de 6 a 8 bar. Já a 1350 K, o aumento relativo do tempo de queima calculado é de 43,4% de 4

para 6 bar e 40,7% de 6 a 8 bar. As tendências gerais estão resumidas na Fig. 5.10. Como pode ser visto, para o caso de alta temperatura do gás as mudanças relativas nos tempos de queima calculados estão em boa concordância com aqueles medidos. A 1150 K, os tempos relativos de queima calculados pela Eq. 5.4 aumentam numa razão bem mais modesta, o que implica em fraca dependência da pressão na taxa de reação da partícula. Nas previsões do modelo, a ignição da partícula ocorre em tempos bem mais longos para este nível de temperatura. Foi mostrado no Capítulo 4 que uma frente de chama gasosa precisa estar presente para acelerar o processo de volatilização a níveis tais que esta chama se auto sustenta nas vizinhanças da partícula. Na medida em que se aumenta a pressão total, este tempo de ignição se torna ainda mais longo devido aos efeitos transientes de aquecimento do gás em volta da partícula.

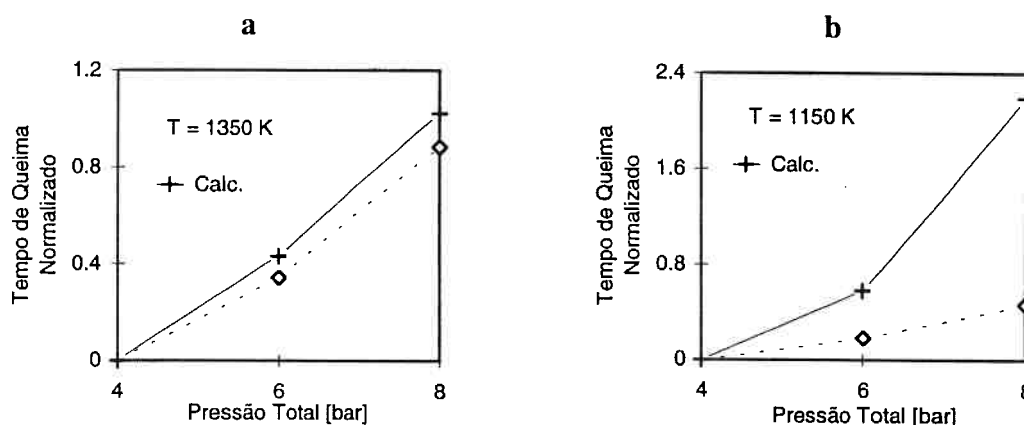


Figura 5.10: Tempo relativo de queima calculado e medido (Eq. 5.4) função da pressão total do gás, outras condições conforme a Tabela 5.5

De grande importância nesta análise do tempo de queima são as observações de Saito et al. (1985) que detectaram fragmentação de partículas de carvão betuminoso ($127 \mu\text{m}$) com alto teor de voláteis quando submetidos a altas taxas de aquecimento em ambientes oxidantes. Este tempo de queima relativamente curto obtidos da Eq. 5.4 pode ser explicado pela ocorrência de fragmentação.

Até o momento, a influência da pressão na taxa de queima de carvão betuminoso foi investigada quando a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás são mantidas constantes, de acordo com a Tabela 5.4. Também foi investigado o caso em que a pressão parcial do oxigênio é mantida inalterada e varia-se a pressão total do gás. Agora, o objetivo é averiguar a influência causada pelo aumento da pressão parcial do oxigênio, outras condições mantidas constantes, na taxa de queima de partículas de carvão betuminoso, conforme o plano dado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Tempos de queima medidos (Eq. 5.4) e calculados variando-se a pressão parcial do oxigênio com pressão total do gás constante. Pressão parcial do CO₂ é zero

p [bar]	Eq. 5.4 [ms]	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% queima [ms]
4	413	0,2	1250	1600	1100
4	298	0,4	1250	1890	494
4	204	0,6	1250	2041	335

O aumento na pressão parcial do oxigênio tem um efeito expressivo na taxa de queima da partícula quando a pressão total do gás é de 4 bar. Uma diminuição no tempo de queima da ordem de 27,8% foi medido por Saastamoinen et al. (1996), se a pressão parcial do oxigênio é elevada de 0,2 a 0,4 bar. Um aumento posterior de 0,4 a 0,6 bar na pressão parcial do oxigênio diminui o tempo de queima em 51,5%, conforme dados medidos da Tabela 5.6. A mesma análise efetuada para os tempos de queima calculados fornece uma diminuição neste tempo da ordem de 55.0% se a pressões parcial do O₂ é elevada de 0.2 a 0.4 bar. Aumentando-se em seguida esta pressão parcial de 0.4 para 0.6 bar, acarreta um diminuição de 32.2% no tempo de queima calculado. Comparações entre os valores medidos e calculados estão em boa concordância na faixa de 0.4–0.6 bar (pressão parcial do O₂). Contudo, os valores calculados para o caso de baixa pressão parcial do oxigênio são bem superiores àqueles obtidos experimentalmente. Em baixas concentrações de oxigênio, a ignição é obtida apenas após longos períodos de tempo.

Conseqüentemente, a volatilização ocorre em taxas bem lentas. A zona de chama gasosa não produz calor suficiente para aumentar substancialmente a temperatura da partícula. Desta forma, o efeito causado pelo aumento da pressão parcial do oxigênio na taxa de queima de carvão betuminoso é mais bem prevista pelo modelo quando a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás for superior a 10%, em baixas temperaturas. As Figuras 5.11a e 5.11b mostram a temperatura transiente da partícula e a massa normalizada, respectivamente, para os casos mostrados na Tabela 5.6.

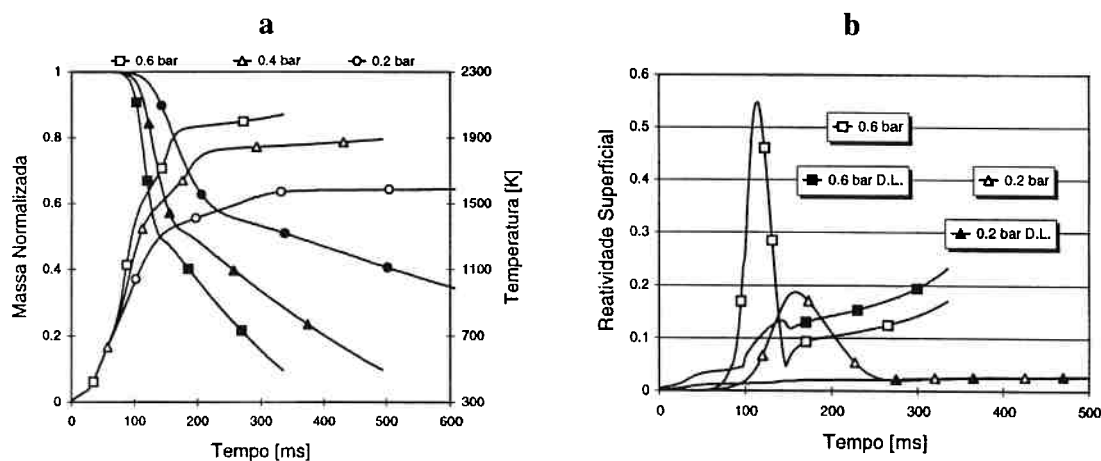


Figura 5.11: Massa normalizada, temperatura transiente e reatividade superficial da partícula ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) para alguns casos indicados na Tabela 5.6.

Está clara a influência do aumento da pressão parcial do O_2 na taxa de queima de carvão betuminoso oxidando num gás a pressão total constante. A ignição da partícula ocorre mais cedo na medida em que a pressão parcial do oxigênio é elevada. O progresso da queima é também diferente para cada caso. A temperatura da partícula na fase de queima do coque é aproximadamente 500 K mais alta a 0,6 bar (pressão parcial do O_2) do que a 0,2 bar (pressão parcial do O_2). A oxidação do coque é limitada pela difusão de oxigênio na camada limite, conforme a Fig. 5.11b indica, embora a curva de queima real, para o caso a 0,6 bar (pressão parcial do O_2), esteja bem abaixo da curva teórica de

queima máxima. A presença de uma frente de chama de rápida oxidação do CO próximo à partícula diminui substancialmente a disponibilidade de oxigênio para as reações heterogêneas. O processo de gaseificação heterogêneo (reação C–CO₂) ocorre em taxas que são de mesma ordem das reações de oxidação do coque (reação C–O₂). O transporte de massa pela difusão do CO₂, da frente de chama do CO, mantém a concentração deste gás na superfície da partícula em níveis tais que sustentam este intenso processo de gaseificação. Estes processos ocorrem de tal maneira que o ciclo é repetido e a queima é então auto sustentada.

5.3.2 Carvão Antracito

Antracito é um carvão menos reativo do que o betuminoso, por exemplo. A quantidade de matéria volátil não é superior a 10% em massa. Conseqüentemente, a maior parte do carvão queima por reações heterogêneas que são relativamente lentas comparadas com a oxidação homogênea. É importante então que se encontrem meios que melhorem a reatividade da partícula, seja experimentalmente ou teoricamente. A queima de carvão antracito em ambientes pressurizados poderia se tornar uma alternativa viável deixando aqueles combustíveis mais reativos para outras utilizações. O objetivo desta seção é investigar a influência da pressão na taxa de queima de carvão antracito. A análise seguirá os moldes daquela efetuada para o carvão betuminoso. Comparações com dados experimentais serão realizadas como meio de se validar a exploração teórica. A fonte principal dos parâmetros medidos será o reator PEF. Trabalho experimental realizado no PEF tornou possível a formulação de uma equação regressiva para o tempo de queima (90% queima) bem como para a temperatura (Saastamoinen et al., 1996). As equações são:

$$t_b = 1229 - 1.191T_g - 1277p + \frac{32.164}{p_{O_2}} - 1173p_{CO_2}, \quad (5.5)$$

$$T_p = 533 + 0.518T_g - \frac{97.19}{p} + 7814p_{o_2} - 940p_{co_2}. \quad (5.6)$$

As unidades são ms para o tempo de queima, MPa para pressão e Kelvin para a temperatura do gás ou partícula. A margem de erros estabelecida nas previsões são de ± 40 ms e ± 45 K para o tempo de queima e temperatura, respectivamente. As constantes para a pirólise do carvão antracito são aquelas obtidas por Mühlen e Shulte (1989). O carvão antracito contém 8,5% de voláteis, o fator pré-exponencial é $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e a energia de ativação é $228,5 \times 10^6 \text{ J/kmol}$. As constantes para as reações heterogêneas são aquelas propostas por Makino et al. (1994), dadas no Capítulo 3. A densidade inicial da partícula é ajustada para 1400 kg/m^3 em todas as simulações.

Primeiro, a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás é mantida constante em 10%. A Tabela 5.7 mostra os resultados obtidos das equações de regressão e os valores calculados. A temperatura da partícula não atinge um estado permanente nos cálculos. Portanto, os valores indicados são uma média tomada entre 30 e 80% da queima.

Tabela 5.7: Tempos de queima e temperatura da partícula medidos, Eq. 5.5 e Eq. 5.6, respectivamente, e calculados numa variedade de pressões com a razão entre a pressão parcial do oxigênio e do gás mantida em 10%. Pressão parcial do CO_2 é zero.

p [bar]	Eq. 5.5 [ms]	Eq. 5.6 [K]	p_{o_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% burnoff [ms]
2	1161	1926	0.2	1450	1943	735
4	510	1839	0.4	1450	1935	730
6	499	1914	0.6	1450	1912	750
8	721	2030	0.8	1450	1894	770

Os valores medidos indicam uma diminuição na taxa de queima quando se aumenta a pressão do gás de 2 para 6 bar. Um aumento posterior na pressão de 6 para 8 bar eleva a referida taxa de queima. As previsões do modelo indicam as mesmas tendências porém

em razões diferentes. Pode se dizer que existe uma independência das taxas de queima com relação à pressão, pelas previsões do modelo. Os tempos de queima são bastante similares e as diferenças são basicamente em função do aquecimento inicial da partícula. As Fig. 5.12a e 5.12b mostram a temperatura transiente da partícula e as frações mássicas de CO e O₂ a 2 e 8 bar. As curvas de temperatura são bastante similares bem como os respectivos tempos de queima. Baseado nestas observações, pode-se concluir que a pressão exerce uma fraca influência na queima de partículas de carvão antracito, no caso em que a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás é mantida. Contudo, as Fig. 5.13a e 5.13b indicam que as reações na fase gasosa ocorrem de tal forma que o balanço de oxigênio na superfície da partícula é expressivamente alterado.

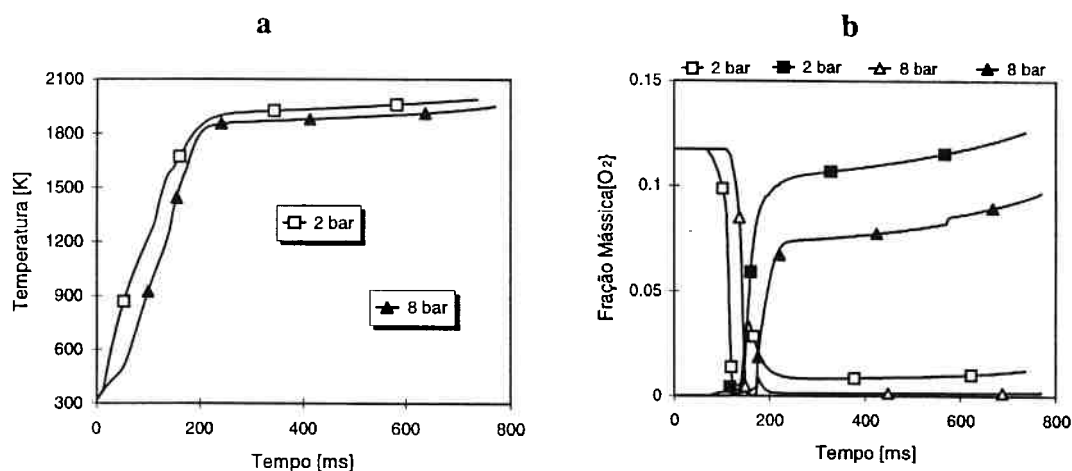


Figura 5.12: Temperatura da partícula (a) fração mássica na superfície (b) de CO e O₂ (símbolos abertos).

As curvas também mostram porque a temperatura da partícula diminui quando a pressão é aumentada. A 2 bar, a oxidação é o mecanismo dominante na redução da partícula. A 6 bar, o processo de gaseificação se iguala ao da oxidação na redução do coque. O aumento nas taxas de gaseificação é mantido e a 8 bar este processo passa a dominar a queima da partícula, não indicado na figura.

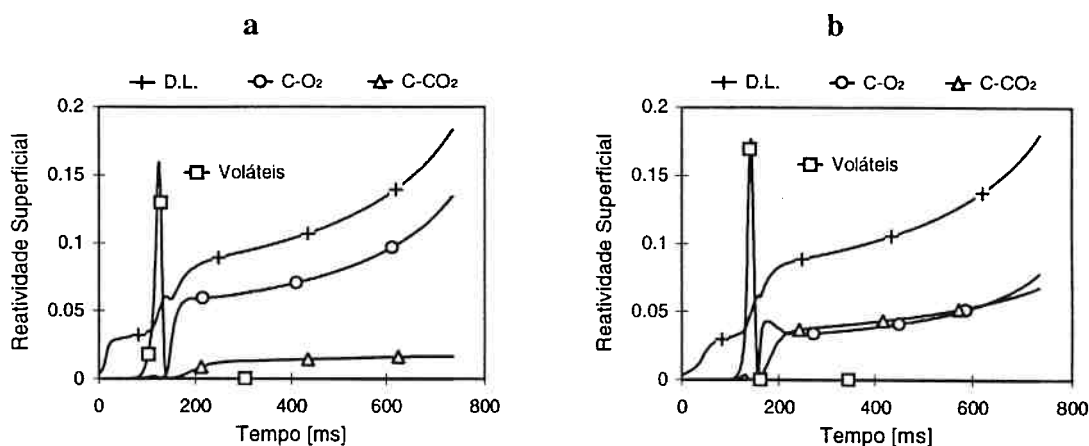


Figura 5.13: Reatividade superficial da partícula ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) a 2 bar (a) e a 6 bar (b) na fase de evolução dos voláteis, da reações C-O₂ (oxidação) e C-CO₂ (gaseificação).

Embora este processo de gaseificação consuma energia, devido à sua característica endotérmica, o CO formado difunde-se da superfície para ser oxidado numa frente de chama gasosa nas proximidades da partícula, conforme mostrado na Fig. 5.14. A localização desta zona de reação, contudo, é aproximadamente de 1,4 raios da partícula, estabelecida numericamente pela ponto de máxima temperatura na camada limite. O calor gerado por esta zona de chama é conduzido, em parte, de volta para a superfície, o restante é perdido para o ambiente. Porém, o efeito líquido energético é tal que em ambos os casos (2 e 6 bar) a queima do coque ocorre em níveis semelhantes de temperatura. Contudo, esta zona de reação consome grande parte do oxigênio que difunde para a superfície da partícula. Pode-se notar um decaimento mais intenso do CO na queima a 6 bar do que o equivalente a 2 bar, conforme ilustrado na Fig. 5.14. Na queima a 4 bar, os perfis se assemelham àqueles a 2 bar, enquanto a 8 bar a queima é mais próxima do caso a 6 bar. O surgimento então desta zona de intensa oxidação do CO é verificado em pressões superiores a 4 bar. Portanto, é bem possível a existência de uma máxima taxa de queima para uma dada pressão.

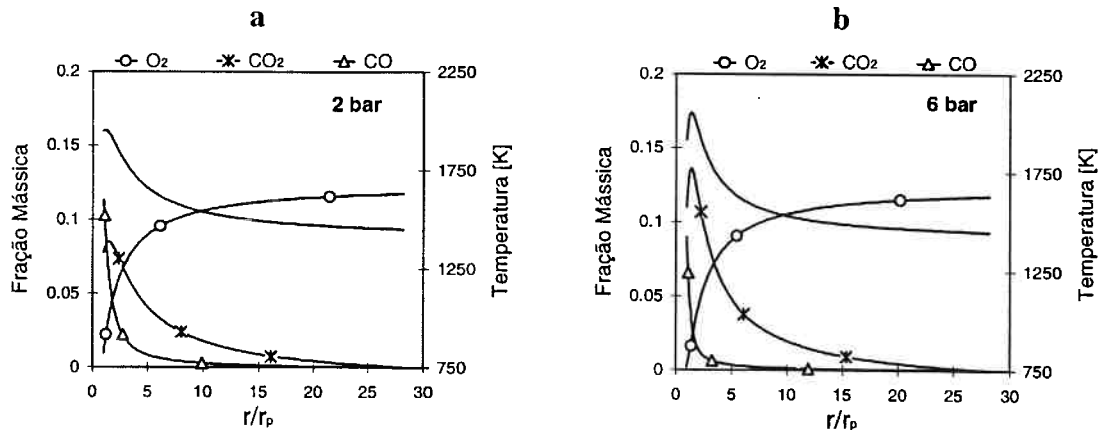


Figura 5.14: Distribuição de temperatura e fração mássica de O₂, CO e CO₂ na camada limite no tempo de 500 ms, a 2 e 6 bar.

Na Tabela 5.7 a investigação foi planejada fixando-se a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás. Agora, a pressão parcial do oxigênio é mantida constante e apenas a pressão total do gás é elevada. A Tabela 5.7 apresenta as condições gerais desta análise junto com os valores obtidos das equações de regressão para a temperatura e tempo de queima dados por Saastamoinen et al. (1996).

Conforme esperado, a taxa de queima é substancialmente reduzida em tais condições. Com relação à temperatura, os valores calculados estão em excelente concordância com aqueles obtidos da equação de regressão. Os tempos de queima, contudo, estão de acordo apenas em bases relativas.

Tabela 5.8: Tempos de queima (Eq. 5.5) e temperatura (Eq. 5.6) medidos e calculados numa variedade de pressões com pressão parcial do oxigênio constante. Pressão parcial do CO₂ é zero.

p [bar]	Eq. 5.5 [ms]	Eq. 5.6 [K]	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% burnoff [ms]
2	196	2161	0,5	1450	2148	278
4	350	1917	0,5	1450	1960	577
6	605	1837	0,5	1450	1858	897
8	962	1796	0,5	1450	1782	1279

A temperatura transiente da partícula e fração mássica de CO na superfície são mostradas Fig. 5.15a e 5.15b, respectivamente. Pode se verificar que um regime permanente é atingido apenas na queima a 2 bar. Em elevadas pressões, a queima é mais constante com uma transição próxima a 4 bar. As curvas de temperatura indicam que a queima procede de diferentes maneiras na medida em que a pressão é variada. O desenvolvimento da queima, conforme mostrado pelas curvas de temperatura, pode ser melhor explicado com ajuda da Fig. 5.15b onde está plotada a fração mássica de CO na superfície da partícula. A taxa de oxidação do coque é expressivamente alta a 3 bar.

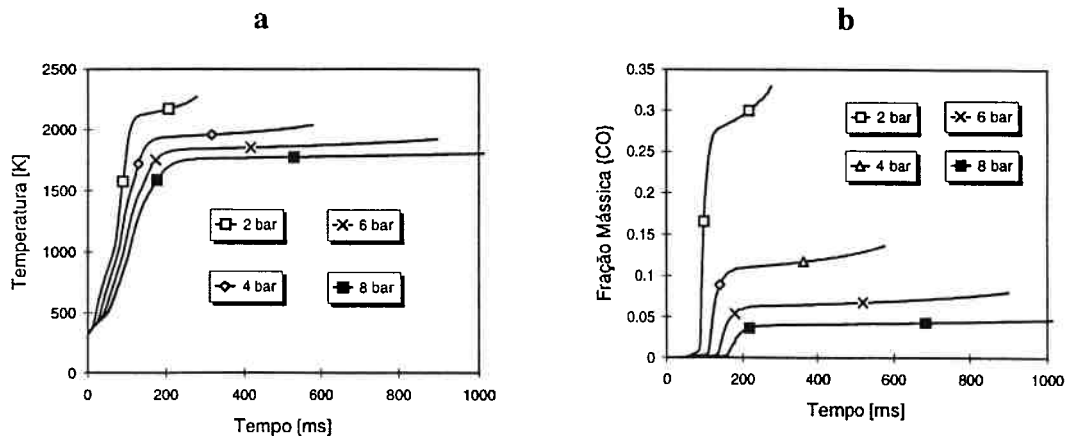


Figura 5.15: Temperatura transiente da partícula e fração mássica de CO na superfície para os casos indicados na Tabela 5.7.

A fração mássica de CO a 2 bar é aproximadamente 3, 6 e 10 vezes mais alta do que a 4, 6 e 8 bar, respectivamente. O modelo permite que CO seja produzido por dois diferentes mecanismos: oxidação devido à presença de oxigênio na superfície e também gaseificação, com o CO_2 agindo como reagente. O CO é produzido em diferentes níveis por cada um desses processos na medida em que a pressão total do gás é variada. A Figura 5.16 mostra a reatividade superficial da partícula para os casos analisados na Tabela 5.7. Pode se notar que a queima opera de diferentes modos. A 2 bar o mecanismo de gaseificação predomina no processo de redução do coque. Foi mostrado

anteriormente que para tais casos, uma zona de intensa oxidação do CO está presente nas proximidades da partícula onde o CO₂ é produzido em largas escalas. Aumentando-se a pressão para 4 bar, reduz a importância relativa do processo de gaseificação resultando num regime de queima onde a redução do coque é fortemente influenciada pela oxidação heterogênea. Uma alteração na importância relativa dos mecanismos é observada entre 4 e 6 bar. Finalmente, a 6 bar, a oxidação homogênea do CO é reduzida, o que permite um maior fluxo de oxigênio para a superfície do coque de tal forma que o processo de redução é dominado pelo mecanismo de oxidação heterogênea.

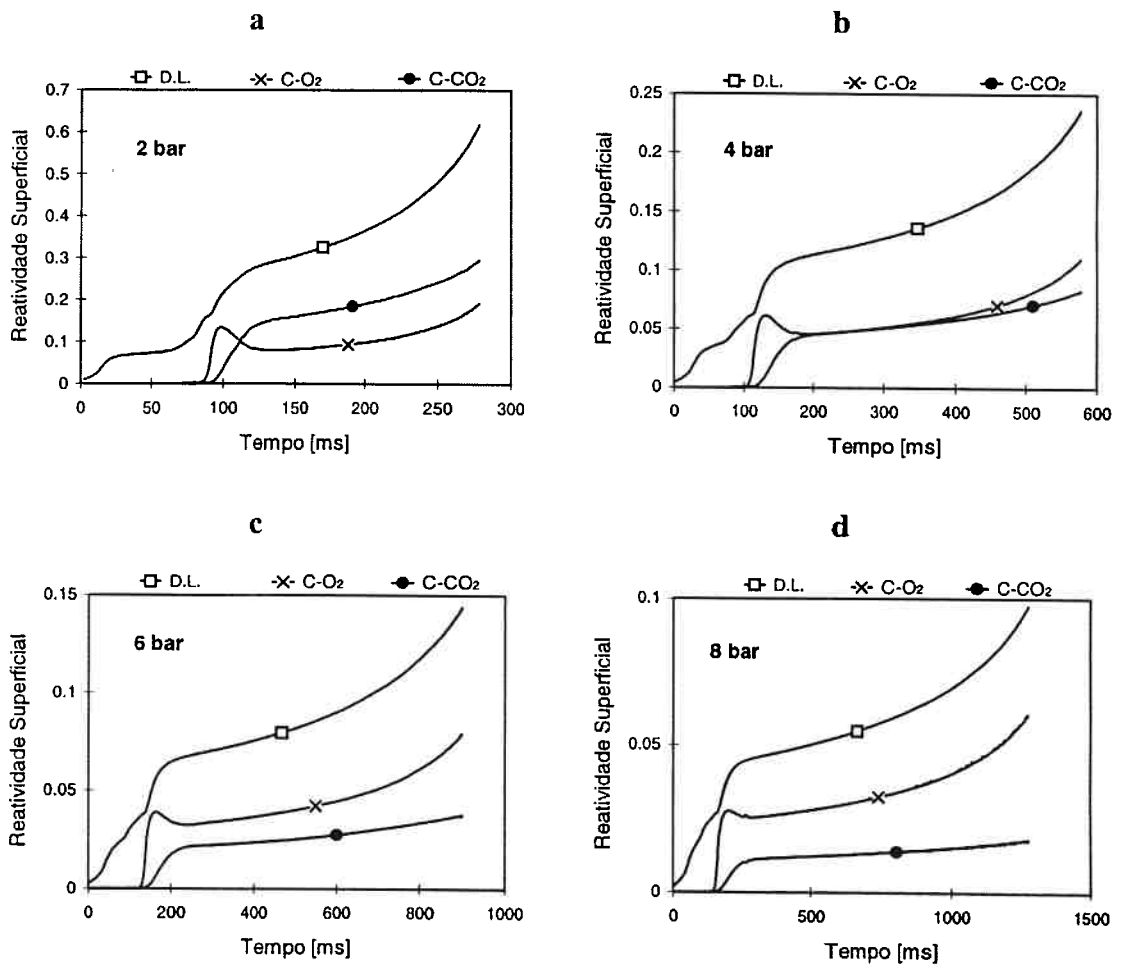


Figura 5.16: Reatividade superficial transiente (kg/m²s) para os casos indicados na Tabela 5.7.

Esta mudança no mecanismo que lidera a redução do coque pode ser melhor compreendido se a distribuição de temperatura bem como a fração mássica dos reagentes forem plotados. As Figuras 5.17a e 5.17b mostram a fração mássica de CO, O₂ e CO₂ na camada limite bem como a distribuição de temperatura a 2 e 8 bar, respectivamente. As reações na fase gasosa são intensas o suficiente para alterar o fluxo de calor e massa para a partícula apenas na queima a 2 bar, onde um pico de temperatura na camada limite é visível. Na pressão alta, 8 bar, esta zona de reação homogênea está presente, porém as taxas de oxidação do CO são bem inferiores se comparadas com aquelas a 8 bar. Esta frente de chama se estabelece muito próximo da superfície e a localização (r/r_p), tomada como o ponto de máxima temperatura na camada limite é 1.6, 1.5, 1.3 e 1.2 a 2, 4, 6 e 8 bar, respectivamente. Como pode ser visto, a frente de chama se aproxima da partícula na medida em que a pressão aumenta. Contudo, somente a 2 bar a oxidação do CO libera calor suficiente para compensar as perdas para o ambiente.

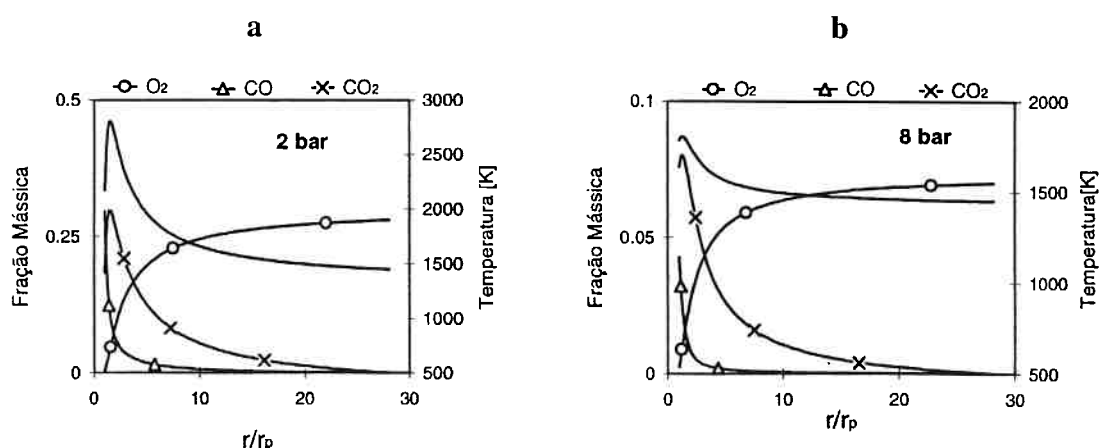


Figura 5.17: Distribuição de temperatura e fração mássica dos reagentes na camada limite para os casos indicados na Tabela 5.7. Tempo é 200 ms a 2 bar e 670 ms a 8 bar.

Com base nos resultados até o momento apresentados, pode-se dizer que o aumento da pressão mantendo-se fixa a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás acarreta em modestas alterações na taxa de queima de carvão antracito. De forma

contrária, aumentando-se a pressão do gás com a pressão parcial do oxigênio constante ocasiona uma significativa diminuição na taxa de queima deste carvão menos reativo. Cálculos adicionais são necessários para se verificar qual variável, a pressão parcial do oxigênio ou a temperatura exercem maior influência na reatividade da partícula. No plano a seguinte, a temperatura do gás é diminuída e a pressão parcial do oxigênio é elevada, o restante mantido inalterado. A investigação segue o plano apresentado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Tempos de queima (Eq. 5.5) e temperatura (Eq. 5.6) medidos e calculados numa variedade de pressões com a pressão parcial do oxigênio constante. Pressão parcial do CO₂ é zero.

p [bar]	Eq. 5.5 [ms]	Eq. 5.6 [K]	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% burnoff [ms]
2	193	2291	0.8	1250	2219	341
4	346	2049	0.8	1250	2034	515
6	602	1967	0.8	1250	1916	735
8	960	1927	0.8	1250	1828	992

O decaimento relativo na temperatura da partícula é mais pronunciado nos cálculos do modelo. Em baixas e moderadas pressões, a concordância entre os valores medidos e calculados é bem razoável. Novamente, os tempos de queima são maiores para as previsões do modelo. A Figura 5.18 mostra as mudanças relativas nos tempos de queima e na temperatura da partícula nos casos em que a temperatura do gás e a pressão parcial do oxigênio são alterados simultaneamente. A pressão parcial do oxigênio foi variada de 0,5 para 0,8 bar enquanto a temperatura do gás diminui de 1450 para 1250 K, seguindo o plano traçado na Tabela 5.7 e na Tabela 5.8. A temperatura da partícula é mais alta para o caso em que a queima é realizada com a pressão parcial do oxigênio a 0.8 bar e a temperatura do gás a 1250 K, para todos os casos. Contudo, a reatividade da partícula a 1250 K é maior somente com a pressão total do gás não inferior a 3 bar, comparado com

o caso em que a temperatura do gás é 200 K acima (1450 K). Uma inspeção nas curvas dos tempos de queima indica que o efeito de se aumentar a pressão parcial do oxigênio na taxa de queima é mais pronunciado do que o simples aumento da temperatura. Para pressões maiores que 3 bar o aumento da pressão é menos influente na taxa de queima se a pressão parcial do oxigênio for de 0,8 bar. Observa-se também pela figura que a redução na temperatura do gás com simultâneo aumento na pressão parcial do oxigênio pouco afeta a temperatura de queima da partícula, mas altera substancialmente a reatividade desta.

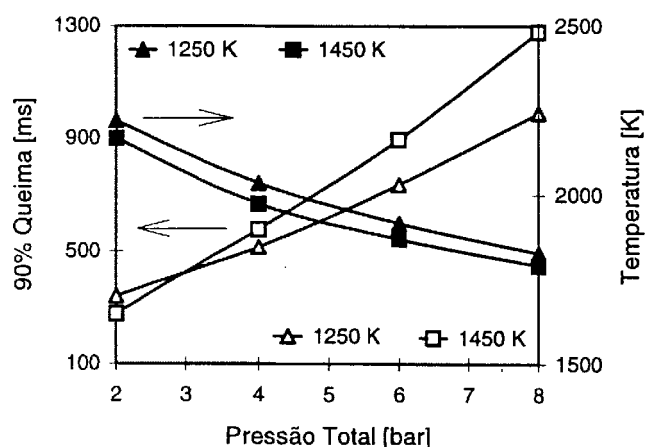


Figura 5.18: Mudanças relativas no tempo de queima e na temperatura da partícula entre os casos apresentados na Tabela 5.7 e na Tabela 5.8.

Finalmente, uma última condição precisa ser investigada. O estudo foi organizado de tal maneira que todas as possíveis variáveis foram fixadas e apenas uma foi alterada, com a finalidade de se identificar a resposta do sistema para aquela variável. O plano na Tabela 5.7 foi tal que a razão entre a pressão parcial do oxigênio e a pressão total do gás foi mantida constante. Na Tabela 5.7, a pressão total do gás foi variada mantendo-se a pressão parcial do oxigênio constante. Portanto, é necessário agora se analisar a influência do aumento na pressão parcial do oxigênio, tudo mais inalterado, na taxa de queima do carvão antracito. A Tabela 5.9 apresenta a organização para este estudo.

Tabela 5.9: Tempos de queima (Eq. 5.5) e temperatura (Eq. 5.6) medidos e calculados numa variedade de pressões parciais do oxigênio com a pressão total do gás constante. Pressão parcial do CO₂ é zero.

p [bar]	Eq. 5.5 [ms]	Eq. 5.6 [K]	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% burnoff [ms]
4	749	1736	0.4	1250	1841	1075
4	481	1892	0.6	1250	1974	650
4	346	2048	0.8	1250	2034	515

Verifica-se que as tendências relativas estão em concordância quando se compara os valores medidos com aqueles calculados pelo modelo. A Fig. 5.19a mostra a temperatura transiente da partícula. A Fig. 5.19b mostra a reatividade superficial da partícula bem como a localização normalizada da chama na fase de oxidação do coque. Pode se notar que a razão do aumento relativo na temperatura da partícula diminui a medida em que a pressão parcial do oxigênio é elevada. As taxas de queima aumentam expressivamente se a pressão parcial do oxigênio é aumentada. A localização normalizada da chama, contudo, se estabiliza a despeito do aumento da pressão parcial do oxigênio.

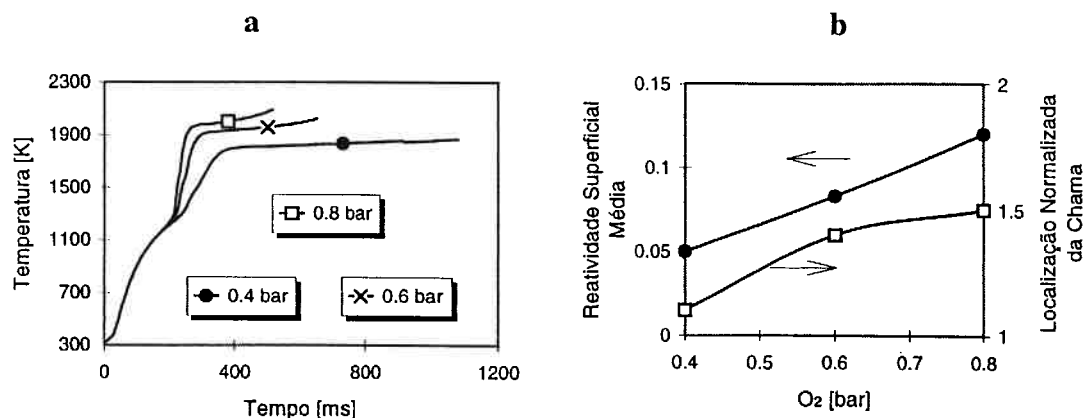


Figura 5.19: Temperatura transiente da partícula (a), reatividade superficial média (kg/m²s) e localização da chama (b) para os casos indicados na Tabela 5.9.

A Fig. 5.20 apresenta a distribuição de temperatura na camada limite bem como a fração mássica das espécies reagentes para a queima a pressão parcial do oxigênio de 0,4 e 0,8 bar. Nas figuras anteriores, os dados plotados para a camada limite eram estendidos ate aproximadamente 30 raios da partícula. Aqui as curvas serão truncadas em 6 raios da partícula como forma de se destacar melhor os processos que ocorrem nas vizinhanças do sólido. A oxidação do CO na camada limite ocorre principalmente entre 1 e 3 raios da partícula, em ambos os casos. A 0,4 bar (pressão parcial do oxigênio do O_2) o processo de oxidação heterogênea é dominante na redução do coque. A 0,8 bar (pressão parcial do oxigênio do O_2) ocorre uma predominância do mecanismo de gaseificação. Esta mudança nos mecanismos é causada pela presença de uma frente de chama gasosa nas proximidades da superfície do sólido, que reduz o acesso do oxigênio para as reações de oxidação heterogênea. Uma descrição detalhada destes processos foi apresentada anteriormente

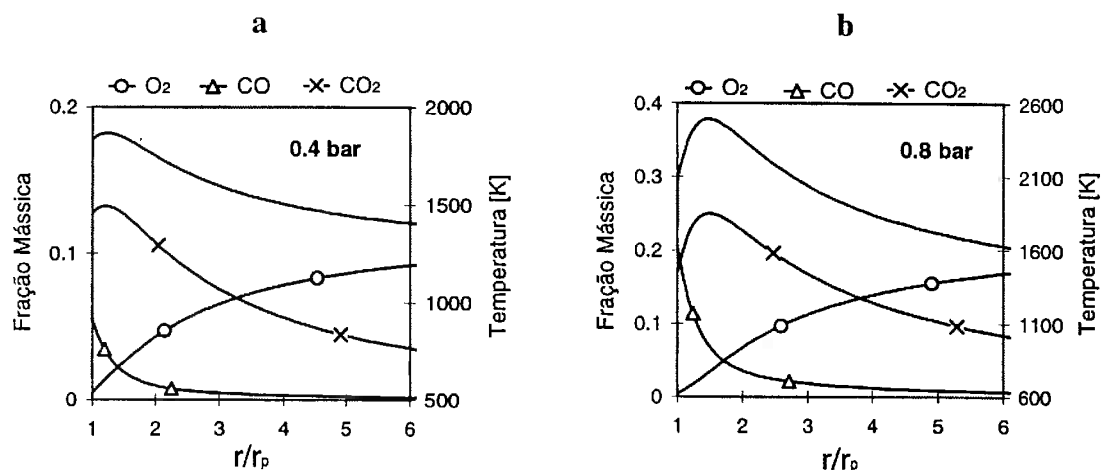


Figura 5.20: Distribuição de temperatura na camada limite e fração mássica das espécies reagentes para alguns casos da Tabela 5.9. Tempo é 700 ms a 2 bar e 500 ms a 8 bar.

5.3.3 Coque

A queima de coque em níveis atmosféricos tem sido estudada por um número considerável de pesquisadores, por diferentes meios. Na maioria dos casos, a queima do resíduo sólido do carvão após a degradação térmica (coque) determina o tamanho físico dos fornos, devido às reduzidas taxas de queima deste combustível se comparadas com a queima de voláteis. O interesse na gaseificação e queima pressurizadas de carvão têm se elevado no passado recente. Carvão e coque são candidatos naturais para substituir os combustíveis gasosos e líquidos, em turbinas e motores diesel, os quais operam em elevadas pressões (Bell e Caton, 1986). Não obstante, o carvão tem recebido a maior parte da atenção na pesquisa de queima pressurizada (Banin et al., 1997). Conforme mencionado anteriormente, os trabalhos neste campo são essencialmente experimentais. Esta tendência também se aplica para o caso da queima do coque em altas pressões (Bateman et al., 1995). Queima pressurizada de coque já foi analisada neste trabalho, embora não especificamente. O objetivo agora é eliminar completamente a influência da queima dos voláteis antes que ocorra oxidação do coque. Desta forma, os resultados do modelo podem ser comparados com dados experimentais com um grau de confiabilidade maior. Os únicos dados experimentais disponíveis na queima pressurizada de coque são aqueles apresentados Monson et al. (1995), para partículas pequenas (70 μm), e os dados de Bateman et al. (1995) para partículas milimétricas. Ambos utilizaram o mesmo reator ("drop-tube"). Este equipamento pode atingir pressões da ordem de 15 atm na faixa de temperatura do gás de 1000 a 1700 K.

A Tabela 5.10 parte do plano experimental apresentado por Monson et al. (1995) para a queima de pequenas partículas de coque. Nas previsões, a densidade da partícula é ajustada para 850 kg/m^3 , o diâmetro é de 70 μm e os parâmetros cinéticos para as reações heterogêneas são obtidos de Makino et al. (1994). Os valores de temperatura

calculados pelo modelo são apresentados como valores médios tomados entre 15 e 90% da queima. Esta faixa é a mesma empregada nos trabalhos experimentais de Monson et al. (1995).

Tabela 5.10: Temperatura da partícula medida Monson et al. (1995) e calculada bem como tempo previsto de queima (90%) numa variedade de pressões, composições e temperatura do gás.

p [bar]	T_p [K] medido	p_{O_2} [bar]	T_g [K]	T_p [K] calculado	90% burnoff [ms]
1	2030	0.2	1460	2273	66
1	1850	0.1	1460	1737	347
5	2090	1.0	1330	2130	62
5	1805	0,5	1330	1979	105
10	2005	2.0	1170	2020	97
10	1760	1.0	1170	1889	181

Os resultados do modelo estão em boa concordância com aqueles experimentais, conforme uma inspeção na Tabela 5.10 indica. Não existem informações para qual nível de queima mediu-se temperatura, para cada caso. A ignição das partículas de coque é bastante diferente daquelas de carvão uma vez que não ocorre ignição homogênea de voláteis na camada limite. Oxidação intensa do coque é demorada. Conseqüentemente, o valores de temperatura obtidos do modelo, Tabela 5.10, são apresentados como médios entre o início da oxidação heterogênea rápida e o tempo de 90% da queima da massa inicial da partícula de coque. Isto pode ser melhor visto na Fig. 5.21, onde a temperatura transiente da partícula bem como a massa normalizada são plotadas contra o tempo. A Fig. 5.21a mostra claramente o aquecimento transiente da partícula, primeiro por condução e radiação das paredes, seguido do início das reações heterogêneas e, finalmente, devido ao aumento na reatividade da partícula. A mudança brusca na inclinação das curvas indica o momento em que ocorre aceleração das reações

heterogêneas. A 1 bar, o aquecimento da partícula por reações na superfície é menos pronunciado e se estende por um longo período de tempo. Uma queima mais constante é verificada apenas a 5 e 10 bar. A perda de massa da partícula (Fig. 5.21b), contudo, indica um processo mais permanente. Com relação ao tempo total de queima, o processo é mais rápido a 5 bar mesmo com a temperatura do gás 130 K inferior àquela para a queima a 1 bar.

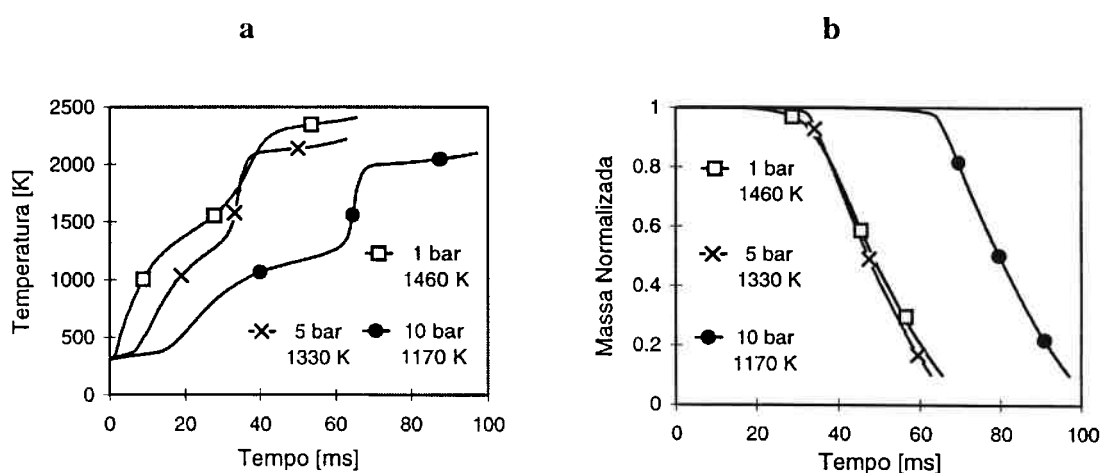


Figura 5.21: Temperatura transiente (a) e massa normalizada (b) na queima de coque para alguns casos da Tabela 5.10.

Mostrou-se que a pressão tem uma forte influência na queima de partículas de coque. Pode se observar também que a pressão exerce uma influência ainda maior que a temperatura do gás.

É importante agora se averiguar a influência da pressão parcial do oxigênio na queima de partículas de coque. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 5.10. A queima de partículas de coque é principalmente afetada pela diminuição na pressão parcial do oxigênio em níveis atmosféricos, conforme indicado pelas Fig. 5.22a e 5.22b. A 1 bar, o calor produzido nas reações heterogêneas não supera as perdas para o ambiente, na medida em que a partícula é consumida. Desta forma a queima da partícula passa para um novo estado quase-estacionário. Em pressões elevadas, as reações de superfície são

rápidas o suficiente e o calor produzido é maior que as perdas. A queima então progride com aumento da reatividade da partícula.

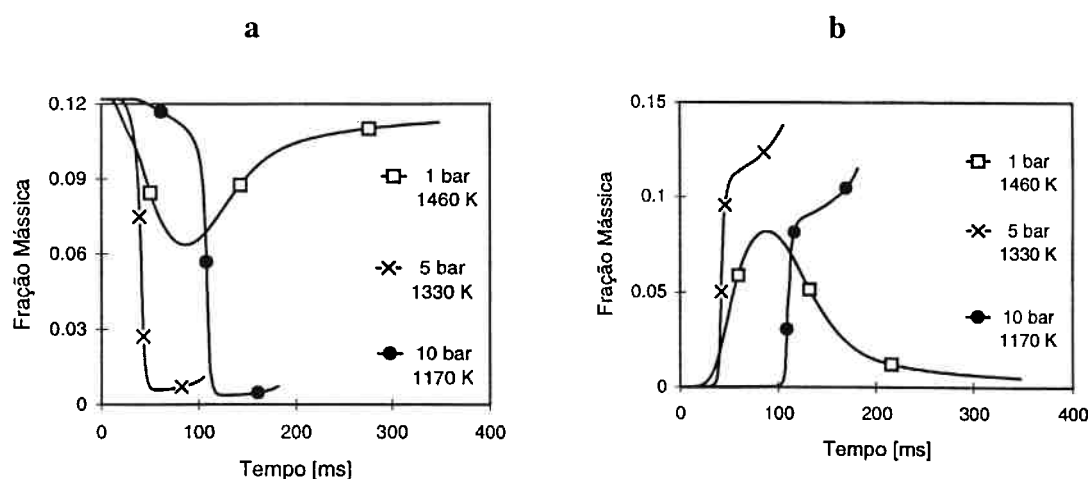


Figura 5.22: Fração mássica transiente de O_2 (a) e CO (b), na superfície da partícula. Dados adicionais se encontram na Tabela 5.10.

Uma visão geral dos regimes de queima podem ser encontrados na Tabela 5.11. Em baixa pressão parcial do oxigênio, a redução do coque ocorre predominantemente pelo mecanismo de oxidação, independente da pressão total do gás. Embora uma zona de reação gasosa se estabeleça nas vizinhanças da partícula a 5 e 10 bar, conforme indicado pela localização média da frente de chama, a conversão do CO não é intensa o suficiente para aumentar consideravelmente a concentração do CO_2 que por sua vez intensificaria o processo de gaseificação.

Se, por outro lado, a pressão parcial do oxigênio é elevada, as tendências são substancialmente alteradas para pressões do gás superior a 1 bar. As reações de gaseificação tornam-se mais rápidas do que as de oxidação a 5 e 10 bar. A 10 bar, a redução do coque pelo processo de gaseificação é 3,6 vezes mais rápida do que o correspondente processo de oxidação. Esta proporção cai para 1,5 vezes se a pressão é reduzida a 10 bar. Esta mesma tendência foi observada nas previsões em pressão atmosférica, a despeito do tipo de combustível. A localização normalizada da chama é

de 1,49 e 1,44 raios da partícula na pressões de 5 e 10 bar, respectivamente, para o caso de alta pressão parcial do oxigênio. Embora a temperatura da partícula seja mais elevada a 5 bar. Tal comportamento da queima já foi objeto de discussão nas seções anteriores. A localização da chama não é o parâmetro mais importante para se inferir a temperatura da partícula, porém a interação entre os processos em conjunto que ocorrem na camada limite. Neste caso em particular, o calor gerado pela oxidação do CO a 5 bar é superior àquele que é produzido a 10 bar, embora a chama do primeiro esteja mais afastada da superfície da partícula se comparado com a queima a 10 bar. Esta complexa interação entre as variáveis do processo tornam o problema muito difícil de ser previsto por modelos simplificado, se não impossível. Monson et al. (1995) calcularam a razão entre a taxa de queima medida e a teórica máxima, para quantificar os processos que controlam a queima, e por sua vez o regime de combustão. Esta razão se encontrou entre os limites de 0,15 e 0,50. Eles então afirmaram que esta razão segue as mesmas tendências da reatividade medida. Além disto, não ficou estabelecido uma forte influência da pressão no regime de queima.

Tabela 5.11: Localização normalizada da chama, taxa de oxidação, gaseificação e teórica máxima (valores médios em $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) para os casos na Tabela 5.10.

p [bar] →	1 [bar]		5 [bar]		10 [bar]	
p_{O_2} [bar] →	0.1	0.2	0,5	1.0	1.0	2.0
D.L. ^a	0.2	0,52	0.29	0.62	0.25	0.66
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ^b	0.09	0.39	0.18	0.19	0.12	0.10
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ^c	0.0004	0.05	0.05	0.29	0.06	0.36
r_f/r_p	1.0	1.0	1.11	1.49	1.2	1.44

^a Taxa de queima máxima (teórica), ^b oxidação do coque e ^c gaseificação do coque.

Como conclusão final, eles afirmaram que a grande maioria dos experimentos puderam ser agrupados no regime de queima limitado pela cinética da combustão heterogênea e

uma minoria teve este regime numa faixa de transição entre a cinética e a difusão de oxigênio nos poros. Os cálculos do modelo estão de acordo com essas observações experimentais, porém de maneira menos pronunciada. Em grande parte dos casos, a queima real atingiu 80% do limite teórico. Isto poderia sugerir regime cinético que foi somente observado nos cálculos do modelo, na queima a 1 bar com 10% em volume de oxigênio com o gás a 1460 K. Nos casos em que uma zona de chama está presente, o fluxo de oxigênio partícula para a partícula é expressivamente reduzido pela oxidação homogênea do CO. Na Fig. 5.22a, após o estabelecimento das reações heterogêneas, a fração mássica de oxigênio na superfície atinge um mínimo. Para pressões superiores a 1 bar, um pequeno aumento nesta concentração do oxigênio é observado, na medida em que a queima progride. Contudo, o aumento na fração mássica de CO é muito mais pronunciado. Isto é acompanhado pelo aumento na temperatura da partícula, que implicaria uma transição do regime cinético para difusão do oxigênio nos poros.

Mitchell et al. (1990) examinaram a extensão da conversão do CO em CO₂ na camada limite de uma partícula de coque queimando em pressão atmosférica numa gás contendo 6 e 12% de oxigênio. Eles concluíram que na faixa de temperatura do gás de 1500 a 1700 K, os efeitos da conversão do CO é bastante modesto permitindo a aplicabilidade do modelo de filme simples para partícula em condições de queima típicas de combustores pulverizados. Estas tendências estão de acordo com as previsões do modelo indicados na Tabela 5.11. Em elevadas pressões, contudo, o modelo de filme simples não pode ser aplicado com um grau razoável de confiabilidade uma vez que a conversão do CO é rápida e altera substancialmente o balanço geral de calor e massa nas proximidades da partícula. Além disso, o oxigênio está presente na superfície da partícula, como indica a Fig. 5.22a, o que traz dúvidas sobre a aplicabilidade do modelo de filme duplo. Portanto, em altas pressões de queima, somente modelos contínuos, detalhados, são capazes de fornecer resultados com alto grau de confiabilidade.

5.4 Conclusões

Neste capítulo, três diferentes combustíveis sólidos foram avaliados quando expostos a um ambiente oxidante e pressurizado. A temperatura do gás a pressão e a composição foram variadas amplamente. As previsões do modelo aqui proposto, como uma ferramenta na análise destes fenômenos complexos, podem esclarecer os processos relevantes na queima de combustíveis sólidos pulverizados. Nos parágrafos seguintes tenta-se resumir algumas tendências gerais e a possibilidade de existência de uma explicação comum para a influência da pressão na taxa de queima de combustível sólido, seja carvão ou coque.

A queima de carvão de alto teor de voláteis é ligeiramente influenciada pelas mudanças da pressão. A pressão exerce uma influência relativamente maior na taxa de queima deste tipo de carvão quando a pressão é elevada de 1 para aproximadamente 5 bar. Foi mostrado que a localização da chama de voláteis não é muito alterada. Uma vez que o carvão com alto teor de voláteis queima principalmente por intermédio das reações homogêneas, a influência da pressão é relativamente fraca, quase imperceptível em alguns casos a altas pressões. Saastamoinen et al. (1993) realçaram que aumentando-se a pressão de 3 para 13 bar promoveu-se apenas um modesto aumento nas taxas de queima de carvão betuminoso. Previsões do modelo detalhado indicaram a possibilidade de existência de uma pressão crítica entre 4 e 6 bar. As taxas de queima são limitadas majoritariamente pela difusão de oxigênio na camada limite. Uma vez que este fluxo é independente da pressão, a taxa de queima da partícula não é afetada pelas mudanças da pressão.

A queima de carvão antracito, que possui menos de 10% em massa de matéria volátil, é mais influenciada pela mudança da pressão. A reduzida quantidade de massa a sofrer pirólise, contudo, é fundamental para a ignição da partícula. As taxas de volatilização são

relativamente baixas. O pico na reatividade superficial da partícula, na fase de volatilização, é aproximadamente a metade daquele observado na queima de carvão betuminoso. O progresso na queima pode-se desenvolver de diferentes maneiras. A queima é influenciada principalmente pela pressão parcial do oxigênio, pressão total e temperatura do gás. De grande importância é o estabelecimento de uma frente de chama, nas vizinhanças da partícula, devido a oxidação do CO. Esta frente de chama diminui substancialmente a disponibilidade de oxigênio para as reações heterogêneas de oxidação. Contudo, se a temperatura da partícula é relativamente alta, o processo de gaseificação torna-se importante e pode em alguns casos dominar a redução do coque. Estes efeitos compensam o esperado decréscimo nas taxas de oxidação heterogênea. Usualmente, a taxa de queima do coque é limitada pela difusão do oxigênio na camada limite.

As taxas de queima de partícula de coque são também afetadas por mudanças na pressão. A reatividade da partícula é altamente afetada na faixa de 1 a 5 bar. Um posterior aumento da pressão, contudo, diminui a taxa de queima. A ignição da partícula toma bastante tempo. Porém, uma vez ocorrendo, a taxa de reação é rapidamente intensificada. Em elevadas pressões, o processo de gaseificação lidera entre os mecanismos de redução do coque, chegando em alguns casos a atingir taxas da ordem de três vezes superior ao correspondente processo de oxidação. O regime de queima muda de cinético para difusão do oxidante nos poros ou na camada limite da partícula na medida em que a pressão é elevada.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações

6.1 Conclusões

Neste trabalho, foi apresentado um estudo teórico de como as reações da fase gasosa afetam a taxa de queima de combustíveis sólidos pulverizados, em ambientes atmosféricos e pressurizados. O modelo numérico implementado para a esta análise permitiu a investigação da queima de partículas de diferentes tamanhos numa variedade imensa de condições do gás oxidante.

O fenômeno da ignição de partículas de carvão, tanto heterogênea como homogênea, foi também investigado neste trabalho. As previsões do modelo proposto sugerem que em algumas situações de queima, a aplicabilidade dos modelos simplificados (filme simples ou duplo) é duvidosa.

O estudo paramétrico realizado no Capítulo 4 indicou a existência de dois regimes de queima. Um regime caracterizado pela oxidação lenta do sólido, típico de pequenas partículas, onde as reações de superfície predominam e um segundo regime em que as taxas de queima são altas em virtude da retro-alimentação de calor oriundo de uma zona de chama homogênea nas proximidades da partícula. Mostrou-se também que em certas condições pode-se atingir uma taxa de queima da partícula máxima, acarretando na possibilidade de se construir combustores de tamanhos menores. A complexidade do

processos envolvidos na queima exige que a pesquisa deste tamanho de partícula ótimo seja estabelecido por investigação numérica.

A concentração do oxigênio no gás tem uma grande influência nas taxas de queima. As previsões do modelo também indicaram a temperatura do gás como um fator determinante do progresso da queima da partícula. Altas taxas de volatilização podem ser atingidas somente se a temperatura do gás estiver bem acima da temperatura de ignição heterogênea (TIH) da partícula. Se a temperatura do gás é baixa, a formação de uma zona de chama nas proximidades da partícula fica comprometida e a queima será dominada pela oxidação heterogênea na superfície a taxas relativamente baixas.

De suma importância na estabilização de chamas pulverizadas, a ignição da partícula conforme investigado pelo modelo indicou que intensificação nas reações heterogêneas predomina quando as constantes de pirólise propostas por Kobayashi são empregadas. Esta temperatura de ignição heterogênea (TIH) mostrou-se independente da temperatura do gás. A ignição da partícula também foi analisada variando-se a concentração de oxigênio no gás. O modelo de ignição foi heterogêneo em todos os casos investigados. A pressão total do gás exerce forte influência na temperatura de ignição. Aumentando-se a pressão diminui-se a temperatura de ignição heterogênea.

A pressão do gás exerce também influência em todos os demais estágios da queima de partículas de carvão e coque. Após o início do processo de degradação térmica do sólido, a pressão do gás mostrou-se ser um fator determinante do processo geral da queima da partícula. Em pressões superiores a 1 bar, a zona de chama gasosa nas proximidades da partícula se estabelece de maneira distinta daquela observada em níveis atmosféricos. Esta zona de reação, em princípio, parece ser independente da pressão do

gás no lado da chama onde predomina a oxidação primária dos hidrocarbonetos (na fase de queima de voláteis). Contudo, o lado da chama em que ocorre a de oxidação do CO mostrou-se bastante sensível a mudanças na pressão do gás. A 1 bar, a taxa de conversão do CO, que é relativamente lenta, estabelece a taxa geral de queima dos gases combustíveis na camada limite. Conseqüentemente, a zona de chama ocupa uma vasta região do filme de gás que envolve a partícula. Tal região pode se estender por 15 raios da partícula. Na medida em que a pressão do gás é elevada, a velocidade de conversão primária dos hidrocarbonetos é levemente reduzida. Por outro lado, a taxa de oxidação do CO é intensificada. A zona de chama gasosa, então, torna-se mais estreita pelo lado onde predomina a reação de oxidação do CO. A oxidação primária dos hidrocarbonetos passa, então, a limitar a taxa de oxidação geral dos gases combustíveis. A localização da frente de chama é bastante similar para qualquer pressão acima de 5 bar. Carvão altamente reativo queima principalmente por reações homogêneas. A partícula então atinge altas temperaturas o que torna o processo de queima do coque limitado somente pela difusão do oxigênio na camada limite. Este fluxo de oxigênio não é alterado por mudanças na pressão do gás. Portanto, a taxa de queima de partícula não pode ser diretamente afetada por alterações na pressão total do gás, se calculada por este fluxo. A influência da pressão se faz sentir principalmente na queima de combustível sólido menos reativo. No caso da queima de carvão antracito, a pequena quantidade de matéria volátil é fundamental para o processo de ignição homogênea secundária da partícula. Como a queima deste tipo de combustível é fortemente influenciada pelo aumento da pressão, o carvão antracito torna-se uma alternativa atraente para queima em regimes pressurizados.

No caso da queima pressurizada de coque, a ignição é demorada, mas uma vez ocorrendo, a queima progride em elevadas taxas. O regime de queima de partículas de coque se situou numa transição entre a cinética da combustão e a difusão nos poros, conseqüentemente, expressivamente influenciado por mudanças na pressão do gás.

6.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

Para a fase sólida, o modelo poderia ser estendido para tratar a porosidade da partícula. Adicionalmente, a queima do coque poderia ser modelada considerando-se a queima interna (reações intrínsecas).

Na fase gasosa, as reações poderiam ser tratadas por mecanismos detalhados. Além disto, a análise da formação de poluentes, tais como óxidos de nitrogênio, pode ser realizada com a adição simples dos mecanismos de conversão e formação destas espécies. O conjunto de reações na fase gasosa pode ser tratada facilmente com o acoplamento do modelo proposto ao código computacional CHEMKIN-II (Kee et al., 1989). O modelo pode também ser estendido para a queima de partículas de madeira, bagaço de cana e resíduos com alto teor de sólidos, tais como licor negro (“black liquor”).

Bibliografia

- AGROSKIN, A.A. The change of heat and temperature transfer coefficient of coal during heating. **Bergakademia Freiberg**, v.9, p.177-86, 1957.
- _____; GONECZAROW, E.I.; MAKEEV, L.A.; JAKUNIN, W.P. Thermal capacity and heat of pyrolysis of donbass coal. **Koki Chimija**, v.5, p.8-13, 1970.
- AHO, M.J.; SAASTAMOINEN, J.J. Effect of pressure on flame-area reactions of pulverized coal. In: Nordic Seminar on Reactivity of Solid Fuels, Gothenburg, 1993. **Proceedings**. Gothenburgh, VTT/Combustion and Thermal Engineering Laboratory, 1993.
- _____; PAAKKINEN, K.M.; KILPINEN, P.; HUPA, M. The effects of pressure, oxygen partial pressure and temperature on the formation of N₂O, NO, and NO₂ from pulverized coal. **Combustion and Flame**, v.102, n.3, p.387-400, 1995.
- ANNAMALAI, K.; DURBETAKI, P. A theory on transition of ignition phase of coal particles. **Combustion and Flame**, v.29, n.2, p.193-208, 1977.
- _____; DURBETAKI, P. Combustion behavior of char/carbon particles. In: Symposium (International) on Combustion, 17., Leeds, England, 1978. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1978. p.169-78.
- ANTHONY, B.D.; HOWARD, J.B. Coal devolatilization and hydrogasification. **AIChE**, v.22, n.4, p.625-56, 1976.

- ASLADIAN, G. S.; DIRECTOR, L. B.; SMITH, I. W. A model study: flame structure around devolatilized coal particle. **International conference on coal science**, v.1, p.631-34, 1989.
- BANIN, V.E.; COMMISSARIS, F.A.C.M.; MOORS, J.H.J.; VEEFKIND, A. Kinetic study of pulverized coal combustion at high pressure using a shock tube. **Combustion and Flame**, v.108, n.1, p.1-8, 1997.
- BATEMAN, K.J.; GERMAINE, G.J.; SMOOT, L.D.; BLACKHAM, A.U.; EATOUGH, C.N. Effect of pressure on oxidation rate of millimetre-sized char particles. **Fuel**, v.74, n.10, p.1466-74, 1995.
- BEÉR, J.M. Coal combustion technology: clean combustion of coal. **Combustion of tomorrow's fuels**. The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, 1989.
- BELL, S.R.; CATON, J.A. Cycle simulations of a coal-fueled, reciprocating, internal engine: the role of volatiles and liquid carriers. **Combustion Science and Technology**, v.50, n.4-6, p.185-203, 1986.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport phenomena**. New York, John Wiley & Sons, 1960.
- BISSET, L.A. High-temperature, high-pressure flash pyrolysis of Montana Rosebud coal. Morgantown Energy Technology Center, Report No. DOE/METC-86/2026, 1986.
- CASTRO, R.C.M.A.; AZEVEDO, J.B.L.; RIBEIRO, J.E.; ABREU, R.C. DE. Perspectivas da utilização de biomassa para a geração de energia elétrica em diversas regiões brasileiras. **X seminário nacional de produção e transmissão de energia elétrica**. Curitiba, Paraná, 1989.

- CELIK, I., GODBOLE, D.B., O'BRIEN, T.J. A numerical study of pyrolysis in a bench-scale entrained flow reactor. In: International Conference on Coal Science, Amsterdam, 1987. **Proceedings**. Amsterdam, Elsevier, 1987. p. 605-10.
- CHO, S.; NIKSA, S. Elementary reaction models and correlations for burning velocities of multicomponent organic fuel mixtures. **Combustion and Flame**, v. 101, n.4, p.411-27, 1995.
- DRYER, F.L.; GLASSMAN, I. High-temperature oxidation of CO and CH₄. In: Symposium (International) on Combustion, 14., Pittsburgh, PA, 1972. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1972. p. 987-1003.
- DU, X.; ANNAMALAI, K. The transient ignition of isolated coal particle. **Combustion and Flame**, v. 97, n.3, p.339-54, 1994.
- GARDINER JR., W.C. **Combustion chemistry**. New York, NY, Spring-Verlag, 1984.
- GAT, N.; COHEN, L.M.; DENISON, M.R.; WHITE, A.B., Effect of rapid heating on coal nitrogen and sulfur release. Final Report DOE Contract No. DE-AC22-81PC40273, 1983.
- GAVIN, D. G., AND DORRINGTON, M. A. Factors in the conversion of fuel nitrogen to nitric and nitrous oxides during fluidized bed combustion. **Fuel**, v.72, n.3, p.381-8, 1993.
- GORDON, S.; MC BRIDE, B.J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations, NASA SP-273, 1971.

- GRIFFIN, T.P.; HOWARD, J.B.; PETERS, W.A. Pressure and temperatures effects in bituminous coal pyrolysis: experimental observations and a transient lumped-parameter model. **Fuel**, v.73, n.4, p.591-601, 1994.
- GURURAJAN, V.S.; WALL, T.F.; TRULOVE, J.S. The combustion of evolved volatile matter in the vicinity of a coal particle - an evaluation of the diffusion limited model. **Combustion and Flame**, v.72, n.1, p.1-12, 1988.
- HAJALIGOL, M.R., PETERS, W.A., AND HOWARD, J. B. Intraparticle nonisothermality in coal pyrolysis. **Energy and Fuels**, v.2, n.4, p.430-7, 1987.
- HAMRICH, J.T. Development of wood-burning gas turbines systems. **Gas turbines**. p.41-43, 1984.
- HANBY, V.I. **Combustion and pollution control in heating systems**. London, Springer-Verlag, 1994.
- HOBBS, M.L.; RADULOVIC, P.T.; SMOOT, L.D. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.19, p.505-86, 1993.
- HOTTEL, H.C. The relative thermal value of tomorrow's fuels. **Combustion of tomorrow's fuels**. The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, 1989.
- HOWARD, J.B.; ESSENHIGH, R.H. Mechanism of solid-particle combustion with simultaneous gas-phase volatiles combustion. In: Symposium (International) on Combustion, 11., Berkeley, CA, 1966. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1966. p. 399-408.
- JAMES, R.K.; MILLS, A.F. Analysis of coal particle pyrolysis. **Letters in Heat and Mass Transfer**, v.3, p.1-12, 1976.

- JOST, M.E; Reactivity of pulverized coal in an oxidizing environment. **Doctoral dissertation**. Stanford University, Palo Alto, CA, 1984.
- _____; LESLIE, I.; KRUGER, C. Flow-tube reactor studies of devolatilization of pulverized coal in an oxidizing environment. In: Symposium (International) on Combustion, 20., **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1984. p. 1531-1537.
- KEE, R.J.; RUPLEY, F.M.; MILLER, J.A. Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. **Sandia National Laboratories**. SAND89-8009B, 1989.
- KOBAYASHI, H.; HOWARD, J.B.; SAROFIM, A.F. Coal devolatilization at high temperatures. In: Symposium (International) on Combustion, 16., Cambridge, MA, 1976. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1976. p. 411-25.
- LEE, C.W.; SCARONI, A.W.; JENKINS, R.G. Effect of pressure pressure on the devolatilization and swelling behavior of a softening coal during rapid heating. **Fuel**, v.70, n.8, p.957-65, 1991.
- LESTER, T.W.; SEEKER, W.R.; MERKLIN, J.F. The influence of oxygen and total pressure on the surface oxidation rate of bituminous coal. In: Symposium (International) on Combustion, 18., Waterloo, 1980. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, 1981. p.1257-65.
- MAKINO, A.; ARAKI, N.; MIHARA, Y. Combustion of artificial graphite in stagnation flow: estimation of global kinetic parameters from experimental results. **Combustion and Flame**, v. 96, n.3, p.261-74, 1994.
- MITCHEL, R.E. Experimentally determined overall burning rates of coal chars. **Combustion Science and Technology**, v.53, n.2-3, p.165-86, 1987.

_____; HURT, R.H.; BAXTER, L.L.; HARDESTY, D.R. Milestone Report, SAND92-8208, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1992.

_____; KEE, R.J.; GLARBORG, P.; COLTRIN, M.E. The effect of CO conversion in the boundary layers surrounding pulverized-coal char particles. In: Symposium (International) on Combustion, 23.. **Proceedings**. Orleans, France, The Combustion Institute, 1990.

MOHAMMAD, R.H.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B. Intraparticle nonisothermality in coal pyrolysis. **Energy and Fuels**, v.2, n.4, 430-7, 1988.

MONSON, C.R.; GERMAINE, G.J.; BLACKHAM, A.U.; SMOOT, L.D. Char oxidation at elevated pressures. **Combustion and Flame**, v.100, n.4, p.669-83, 1995.

MÜHLEN, H. -J., SCHULTE, A. Combustion kinetics of coal particles under pressures up to 20 bar and temperatures up to 900 °C. In: International Conference Coal Science, 1., Tokyo, 1989, **Proceedings**. Tokyo, 1989. p.269.

_____; SOWA, F. Factors influencing the ignition of coal particles. Studies with a pressurized heated-grid apparatus. **Fuel**, v.74, n.11, p.1551-4, 1995.

MUSSARRA, S.P.; FLETCHER, T.H.; NIKSA, S.; DWYER, H.A. Heat and mass transfer in the vicinity of a devolatilizing particle. **Combustion Science and Technology**, v.45, n.5-6, p.289-307, 1986.

NEUFELD, P.D.; JANZEN, A.R.; AZIZ, R.A.. Empirical equations to calculate 16 of the transports collision integrals for the Lennard-Jones (12-6) potential. **Journal of Chemical Physics**, v.57, n.3, p.1100, 1972.

ORAN, E.S.; BORIS, J.P. Detailed modelling of combustion system. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.7, n.1, p.1-72, 1981.

- PATANKAR, S.V. **Numerical heat transfer and fluid flow**, New York, NY, McGraw-Hill Book Company, 1980.
- SAASTAMOINEN, J.J.; AHO, M.J. Effect of pressure on pulverized fuel particle combustion. In: Swedish-Finnish Flame Days, Gothenburg, 1993. **Proceedings**. Gothenburgh, 1993.
- _____; _____; HÄMÄLÄINEN, J.P.; HERNBERG, R.; JOUTSENOJA, T. Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide. **Energy and Fuels**, v.10, n.1, p.121-33, 1996.
- _____; MARTTI, J.A.; LINNA, V.L. Simultaneous pyrolysis and char combustion. **Fuel**, v.72, p.599-610, 1993.
- SAITO, M.; SADAKATA, M.; SAKAI, T. Measurements of surface combustion rate of single coal particles in laminar flow furnace. **Combustion Science and Technology**, v.51, n.4-6, p.109-28, 1987.
- SHADMAN, F. AND CAVENDISH, J. C., An analytical model for the combustion of coal particles. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.58, p.470, 1980.
- SHAW, D.W; ESSENHIGH, R.H. Determination of global kinetics of coal volatiles combustion. In: Symposium (International) on Combustion, 22., Seattle, WA, 1988. **Presented as a Poster**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1988..
- SIMONS, G.A. Coal pyrolysis II. Species transport theory. **Combustion and Flame**, v.55, n.2, p.181-94, 1984.
- SMITH, I.W. The combustion rates of coal chars: a review. In: Symposium (International) on Combustion, 19., Pittsburgh, PA, 1972. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1982. p. 1045-65.

- SMOOT, L.D.; SMITH, P.J. **Coal combustion and gasification**. New York, NY, Plenum, 1985.
- SOLOMON, P.R.; CHIEN, P.L.; CARANGELO, R.M.; SERIO, M.A.; MARKHAM, J.R. New ignition phenomenon in coal combustion. **Combustion and Flame**, v.79, n.2, p.214-5, 1990.
- STOPFORD, P. J., AND WINDSOR, M. E. **PCOC1 program user's manual: simulation of pulverized coal and gas-fired furnaces**, 1991. (Heat Transfer and Fluid Flow Service).
- SUUBERG, E.M.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B. Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal - implications for combustion. In: Symposium (International) on Combustion, 17., Leeds, England, 1978. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1979. p. 117-30
- TIMOTHY, L.D.; FROELICH, D.; SAROFIM, A.F.; BEÉR, J.M. Soot formation and burnout during the combustion of dispersed pulverized coal particles. In: Symposium (International) on Combustion, 21., Pittsburgh, PA, 1986. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1986. p.1141-8.
- _____ ; SAROFIM, A.F.; BEÉR, J.M. Characteristics of single particle coal combustion. In: Symposium (International) on Combustion, 19., Pittsburgh, PA, 1982. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1982. p.1123-30.
- UBHAYAKAR, S.K.; STICKLER, D.B.; VON ROSEMBURG, C.W.; GANON, R.E. Rapid devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases. In: Symposium (International) on Combustion, 16., Cambridge, MA, 1976. **Proceedings**. Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, 1976. p. 427-36.
- USER'S REFERENCE GUIDE 1 AND 2, ICONICS INC. 1991. (Genesis Control Series)

- WAGNER, R., WANZL, W., AND VAN HECK, K. H., Influence of transport effects on pyrolysis reaction of coal at high heating rates. **Fuel**, v.64, n.4, p.571-3, 1985.
- WALKER, P. L., RUSINKO F. AND AUSTIN L. G. Gas reactions of carbon. **Advances in Catalysis**, v.11, 1959.
- WEN, C.I.; LEE, E.S., ed. **Coal conversion technology**. Reading, MA, Addison-Wesley, 1979.
- WESTBROOK, C.K.; DRYER, F.L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.10, n.1, p.1-57, 1984.
- _____; DRYER, F.L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flame. **Combustion Science and Technology**, v.27, p.31-43, 1981.
- YOSSEFI, D.; ASHCROFT, S.J.; HACONEN, J.; BELMONT, M.R.; THORPE, I. Combustion of methane and ethane with CO₂ replacing N₂ as diluent. Modelling of combined effects of detailed chemical kinetics and thermal properties on the early stages of combustion, **Fuel**, v.74, n.7, p.1061-71, 1995.
- YOUNG, B.C.; NIKSA, S. Combustion rates for selected low-rank coal chars. **Fuel**, v.67, n.2, p.155-64, 1988.
- ZYLBERSZTAJN, D.; COELHO, S.T. An evaluation of sugar cane use for electricity production and its environmental consequences on avoided carbon emissions in Brazil, **Advances in thermochemical biomass conversion**, Interlaken, ed. Bridgewater, v.1, p.530-39, 1992.